

41
к90

А.Т.Кульман



ФИЗИЧЕСКАЯ
И
КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ

А. Г. КУЛЬМАН

541
К 90

ФИЗИЧЕСКАЯ
И
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

1964

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Под редакцией
академика П. А. РЕБИНДЕРА

Утверждено
Отделом кадров
и учебных заведений МПРТ СССР
6/VI-1957 г. в качестве учебника
для средних специальных учебных заведений
пищевой промышленности

13

Стандарты и нормы
БНДНХ СССР



ПИЩЕПРОМ ИЗДАТ
Москва • 1957

Книга представляет собой учебник по физической и коллоидной химии для технологических специальностей техникумов пищевой промышленности.

Учебник написан в соответствии с программой курса физической и коллоидной химии для указанных выше специальностей.

Теоретические положения курса иллюстрируются многочисленными рисунками, схемами, графиками и таблицами. Это способствует более глубокому пониманию материала книги и лучшему усвоению его учащимися техникумов.

Книга может быть использована практическими работниками предприятий пищевой промышленности.

ВВЕДЕНИЕ

Основоположник физической химии М. В. Ломоносов писал: «Физическая химия — наука, объясняющая на основании положений и опытов физических причину того, что происходит через химические операции в сложных телах».

Физическая химия устанавливает физические закономерности химических процессов, выясняет их механизм, а также устанавливает связь химических и физических свойств тел и систем со структурой и химическим составом веществ, образующих эти системы.

Физическая химия рассматривает следующие основные вопросы, определяющие содержание этой науки и направление ее развития.

1. Строение вещества — учение о строении атомов и молекул, агрегатные состояния вещества.

2. Химическая термодинамика и термохимия — учение о превращениях энергии при химических процессах.

3. Химическое равновесие — область, изучающая состояние равновесия в обратимых химических процессах и те условия, от которых оно зависит.

4. Учение о скорости химической реакции (химическая кинетика), выяснение факторов, которые влияют на эту скорость. Этот раздел включает чрезвычайно важное для современной химической технологии учение о катализе. Сюда же относятся и химические реакции, обуславливаемые энергией излучения (фотохимия и радиационная химия).

5. Теория растворов и электрохимия.

6. Физическая химия поверхностных явлений и особенно явлений адсорбции.

Обоснование физической химии как науки принадлежит гениальному русскому ученому М. В. Ломоносову. Н. Н. Бекетов (1864) впервые читал университетский курс физической химии в Харьковском университете. Физическая химия как самостоятельная наука окончательно оформилась в трудах Вант-Гоффа, Сванте Аррениуса и Вильгельма Оствальда в семидесятых-восемидесятых годах прошлого столетия.

Как большой самостоятельный раздел физической химии возникла коллоидная химия, охватывающая особое состояние вещества — дисперсные фазы микрогетерогенных систем.

Возникновение коллоидной химии связано с трудами итальянского ученого Сельми и в особенности с исследованиями английского химика Томаса Грэма, обратившего внимание на особое состояние некоторых веществ в водных растворах. Пользуясь полупроницаемыми перепонками и применяя сконструированный им прибор — диализатор, Грэм (1861) показал, что такие вещества, как столярный клей, желатин, декстрины и т. п., в водных растворах существуют в виде очень крупных частиц. Эти частицы не проходили через поры перепонки даже при самом продолжительном ведении диализа. Подобные вещества Грэм назвал «коллоидами», т. е. клееподобными (от греческого слова *kolla* — клей). Дальнейшее развитие коллоидной химии мы находим также в трудах русского ученого И. Г. Борщова (1869 г.).

Благодаря трудам немецкого ученого Г. Фрейндлиха, французского ученого Дюкло и русских ученых А. В. Думанского, С. Я. Левитеса и ряда других коллоидная химия стала самостоятельной наукой, изучающей физическую химию дисперсных систем и поверхностных явлений.

Особое место среди химических дисциплин занимает физическая химия высокомолекулярных соединений, т. е. веществ, молекулы которых отличаются сравнительно большой массой, выражаемой десятками и сотнями тысяч единиц (молекулы-гиганты). Эта область тесно соприкасается с физической химией микрогетерогенных систем — коллоидной химией.

Физическая и коллоидная химия получила у нас в СССР блестящее развитие. Ряд фундаментальных положений в этих областях разработаны отечественными учеными. Всеобщее признание получили работы Н. Н. Семенова, В. Н. Кондратьева и А. Н. Теренина в области кинетики химических реакций, А. А. Баландина и С. З. Рогинского — по гетерогенному катализу, А. Н. Фрумкина по электрохимии, А. В. Думанского, Н. П. Пескова, П. А. Ребиндера, С. М. Липатова и В. А. Каргина — по коллоидной химии и химии высокомолекулярных соединений. Ценными являются работы отечественных ученых и в области физической химии поверхностных слоев (А. Н. Фрумкин, П. А. Ребиндер, Б. В. Дерягин). П. А. Ребиндер со своими сотрудниками в настоящее время плодотворно разрабатывает новую научную отрасль физической и коллоидной химии — физико-химическую механику твердых тел и дисперсных систем.

У нас успешно изучаются такие сложные объекты, как белки, крахмал, клетчатка, пектины, каучуки (естественные и синтетические), пластические массы и т. д. С привлечением ряда современных методов исследования (рентгеноскопия, электронная микроскопия, изотопные индикаторы — метод «меченых» атомов и др.) изучаются строение, методы получения указанных объектов,

разрабатывается рациональная технология их переработки в ценные для народного хозяйства продукты.

Физическая и коллоидная химия имеет очень большое значение для технологии пищевых продуктов. Используемое для их изготовления сырье по преимуществу представляет собой коллоидные и высокомолекулярные системы. Технологический процесс переработки такого сырья может быть понят и рационально построен в значительной степени на основе физической и коллоидной химии. В технокимическом контроле производства широко используются методы физической химии. Поэтому знание основ физической и коллоидной химии очень важно для технологов, работающих в различных областях пищевой, мясной и молочной промышленности.

Основы физической химии излагаются в первой части (вопросы строения атомов и молекул в данном курсе рассматриваться не будут), коллоидной химии посвящена вторая часть данной книги.

ЧАСТЬ I

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

§ 1. Газы идеальные и реальные. Как известно из физики, каждое вещество в зависимости от условий может находиться в одном из следующих трех состояний, называемых агрегатными: твердом, жидком и газообразном. Рассмотрим прежде всего газообразное агрегатное состояние.

Газообразное состояние вещества в основном характеризуется весьма малыми межмолекулярными силами сцепления. Действие последних во много раз слабее рассеивающего действия хаотического движения, совершаемого молекулами. Поэтому газ, взятый даже в малом количестве, стремится занять максимальный объем и заполняет весь сосуд, в котором он находится.

Если газ достаточно разрежен (давление его незначительно), объем молекул составляет небольшую часть всего объема, занимаемого газом. Расстояние между отдельными молекулами сравнительно велико, межмолекулярные силы ничтожно малы, и ими в пределе можно пренебречь. Такое предельное состояние газа мы называем идеальным. Все основные законы о газах (Бойля—Мариотта, Гей-Люссака и др.) наиболее точны именно при применении их к идеальным газам.

У реальных газов, с которыми мы фактически имеем дело на практике, силы межмолекулярного взаимодействия сказываются заметным образом, что приводит к большим или меньшим отступлениям от упомянутых выше законов идеального газового состояния. Указанные силы тем больше и отступления от законов тем значительнее, чем выше плотность газа, т. е. чем в среднем молекулы его ближе друг к другу.

§ 2. Уравнение состояния идеального газа. Состояние данной массы идеального газа определяется тремя физическими величинами (параметрами): объемом, температурой и давлением. Все эти величины функционально связаны между собой.

Отношение произведения из давления газа на его объем к абсолютной температуре газа для данной массы газа представляет собой постоянную величину.

Это значит, что

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_3 v_3}{T_3} = \dots \text{ и т. д.,}$$

где: p_1, p_2, p_3 — различные давления,
 v_1, v_2, v_3 — соответствующие им объемы и
 T_1, T_2, T_3 — температуры данной массы газа.

Пусть: p_0 — нормальное давление (т. е. $p_0 = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$), V_0 — объем моля газа при нормальных условиях¹ (т. е. $V_0 = 22,4 \text{ л}$)², T_0 — нормальная температура (т. е. $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$)³ и V — объем моля газа при давлении p и температуре T .

Тогда можно написать

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = \text{const.} \quad (1-1)$$

Отношение $\frac{p_0 V_0}{T_0}$ для одного моля газа представляет собой величину постоянную. Ее обозначают через R и называют *универсальной газовой постоянной*.

Подставив R в формулу (1-1), получаем следующее выражение:

$$pV = RT. \quad (1-2)$$

Формула (1-2) представляет собой уравнение состояния 1 моля идеального газа (уравнение Клапейрона—Менделеева).

Физический смысл газовой постоянной R станет ясным, если при $p = \text{const}$ для двух температур T_1 и T_2 напишем

$$R = p \cdot \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}. \quad (1-3)$$

Из приведенного соотношения видно, что *универсальная газовая постоянная имеет размерность работы и обозначает работу расширения 1 моля газа при нагревании его на 1° при постоянном давлении*.

Числовая величина R определяется теми единицами, которыми измеряются давление и объем. Если давление выражено в атмосферах, а объем — в литрах, то

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \cdot 22,415}{273} = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л/градус} \cdot \text{моль}$$

¹ В качестве нормальных физических условий принята температура 0°C и давление 760 мм рт. ст.

² Объем моля газа принято обозначать прописной буквой V , а объем газа вообще (любого его количества) — строчной буквой v .

³ В честь физика Кельвина градусы по абсолютной шкале часто обозначают буквой K .

Если же давление выражено в миллиметрах ртутного столба, а объем по-прежнему в литрах, то

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{760 \cdot 22,415}{273} = 62,36 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{л/градус} \cdot \text{моль.}$$

R может быть выражено и в других единицах энергии.

Формула (1—2) дана для одного моля газа. Для n молей она следующая:

$$pV = nRT. \quad (1-4)$$

При этом величина n определяется любым из следующих соотношений:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{V_0}{22,4} = \frac{\nu}{N}, \quad (1-5)$$

где: m — данная масса газа,

M — масса одного моля того же газа,

V_0 — объем газа при нормальных условиях, выраженный в литрах,

22,4 — объем моля газа в литрах при тех же условиях,

ν — число отдельных молекул, заключающихся во взятой массе газа,

N — число Авогадро (количество молекул, содержащихся в моле газа; $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ молекул).

Формулу (1—4) можно представить так:

$$p = \frac{n}{V} \cdot RT, \quad (1-6)$$

где $\frac{n}{V}$ выражает собой количество молей газа в единице объема.

Это — концентрация газа, обозначаемая через C . Таким образом,

$$C = \frac{n}{V} \text{ моль/л.} \quad (1-7)$$

Из (1—6) тогда получаем следующее выражение уравнения состояния газа, которым часто придется пользоваться в дальнейшем:

$$p = CRT. \quad (1-8)$$

§ 3. Молекулярно-кинетическая теория. Основные положения этой теории впервые были высказаны в середине XVIII века русскими учеными М. В. Ломоносовым и Д. Бернулли. Математически теория разработана Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом, после чего она была проверена опытным путем и получила всеобщее признание.

В качестве исходных положений в кинетической теории газов делаются следующие допущения.

1. Газ представляет собой собрание вполне однородных молекул, условно принимаемых за упругие шары.

2. Молекулы непрерывно совершают поступательное и вращательное движение.

3. Силы взаимного притяжения между молекулами настолько малы, что ими можно пренебречь.

4. Объем самих молекул чрезвычайно мал по сравнению с объемом газа и им можно пренебречь.

5. Между двумя столкновениями молекулы движется прямолинейно.

6. Если в газе нет потока, то молекулы движутся беспорядочно (хаотично), в самых разнообразных направлениях. Это обуславливает колоссальное количество столкновений между молекулами в единицу времени. В результате каждая молекула совершает сложный зигзагообразный путь, проходя по прямой очень малый отрезок (порядка 10^{-4} мм).

Вследствие непрерывного хаотического движения молекул в самых разнообразных направлениях концентрация их в любой части пространства, занимаемого газом, будет одна и та же. Отсюда и тождество плотности газа во всей массе его (действие силы тяжести вызывает заметное изменение плотности газа лишь в столбах значительной высоты)¹.

При столкновении отдельных молекул между собой происходит изменение не только направления их движения, но и скорости этого движения. В связи с этим в любой момент имеются молекулы, движущиеся с различными скоростями. Однако, благодаря огромному количеству молекул, скорость движения их можно выразить некоторой средней величиной.

В кинетической теории газов часто пользуются средней квадратичной скоростью \bar{u} , которую вычисляют делением суммы квадратов скоростей молекул на число молекул, а затем из полученного частного извлекают квадратный корень

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n}}.$$

Кинетическая теория дает следующее основное уравнение, связывающее давление p и объем газа V со средней квадратичной скоростью \bar{u} движения его молекул:

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{e} = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2, \quad (1-9)$$

¹ О флуктуациях плотности см. стр. 276.

где: N — число Авогадро;
 m — масса одной молекулы, а
 \bar{e} — ее средняя квадратичная кинетическая энергия

$$\left(\bar{e} = \frac{m\bar{u}^2}{2}\right).$$

§ 4. Следствия, вытекающие из основного уравнения кинетической теории газов. Из уравнения (1—9) вытекает несколько следствий. Рассмотрим важнейшие из них.

1. Связь между массой молекул и скоростью движения их. Возьмем равные объемы двух газов при одинаковых давлении и температуре. Обозначим массу молекулы первого газа через m_1 и среднюю скорость движения через \bar{u}_1 . Для второго газа соответствующие величины обозначаются через m_2 и \bar{u}_2 . Имеем для первого газа

$$p_1 V_1 = \frac{1}{3} N m_1 \bar{u}_1^2,$$

для второго газа

$$p_2 V_2 = \frac{1}{3} N m_2 \bar{u}_2^2.$$

По условию $p_1 V_1 = p_2 V_2$, следовательно, и

$$\frac{1}{3} N m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{3} N m_2 \bar{u}_2^2; m_1 \bar{u}_1^2 = m_2 \bar{u}_2^2,$$

откуда

$$\frac{\bar{u}_1^2}{\bar{u}_2^2} = \frac{m_2}{m_1} \text{ и } \frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}}. \quad (1-10)$$

Таким образом, скорости движения молекул двух газов обратно пропорциональны корням квадратным из их масс.

2. Зависимость скорости движения молекул газа от температуры. Согласно уравнению Клапейрона—Менделеева $pV = RT$. Следовательно, в уравнении (1—9) вместо pV в левой части его можем подставить RT . Тогда оно примет следующий вид:

$$RT = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2. \quad (1-9a)$$

Запишем это уравнение для моля некоторого газа, находящегося при различной температуре (сохраняя давление постоянным)

$$\text{для } T_1 \quad RT_1 = \frac{1}{3} N m \bar{u}_1^2, \quad (a)$$

$$\text{для } T_2 \quad RT_2 = \frac{1}{3} N m \bar{u}_2^2. \quad (б)$$

Разделив выражение (а) на (б), получаем

$$\frac{\bar{u}_1^2}{\bar{u}_2^2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ и } \frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}}. \quad (1-11)$$

Таким образом, средняя скорость движения молекул газа прямо пропорциональна корню квадратному из абсолютной его температуры.

3. Кинетическая энергия молекулы газа. Умножим и разделим на 2 правую часть уравнения (1-9), получаем

$$RT = \frac{2}{3} N \cdot \frac{1}{2} m \bar{u}^2. \quad (a)$$

Выражение $\frac{1}{2} m \bar{u}^2$ представляет собой кинетическую энергию молекулы газа; обозначим ее через e . Тогда

$$RT = \frac{2}{3} N \cdot e. \quad (б)$$

Из последнего выражения найдем e

$$e = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} \cdot T. \quad (в)$$

Выражение $\frac{R}{N}$ можно рассматривать как газовую константу, отнесенную к одной молекуле газа. Указанную величину называют константой Больцмана и обозначают через k , т. е.

$$k = \frac{R}{N}. \quad (1-12)$$

Например, для $R = 8,313 \cdot 10^7$ эрг/градус · моль константа Больцмана равна

$$k = \frac{8,315 \cdot 10^7}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.}$$

Подставив константу Больцмана в формулу (в), получаем

$$e = \frac{3}{2} kT. \quad (1-13)$$

Эта формула показывает, что кинетическая энергия молекулы газа прямо пропорциональна абсолютной температуре и не зависит от природы газа, размеров или массы его молекул.

При $T = \text{const}$ $e = \text{const}$. Следовательно, кинетическая энергия отдельных молекул всех газов при данной температуре одинакова.

Кинетическая энергия моля газа, содержащего N молекул, равна $\epsilon \cdot N = E$. Подставив E в формулу (6), получаем $RT = \frac{2}{3} E$, откуда

$$E = \frac{3}{2} RT. \quad (1-14)$$

Основное уравнение кинетической теории газов включает все основные газовые законы. Так, если температура T постоянна, то и средняя скорость движения молекул данного газа и постоянна. Точно так же для данного количества газа постоянными величинами являются число молекул n и масса каждой из них m . Таким образом, при $T = \text{const}$ правая часть формулы (1-9) также становится величиной постоянной, т. е. $pV = \text{const}$. Это и является выражением закона Бойля—Мариотта.

Подставляя в формулу $RT = \frac{2}{3} N\epsilon$ значения $RT = pV$ и $\epsilon = \frac{3}{2} kT$, получаем

$$pV = kNT.$$

Так как величина $kN = R$ для данной массы газа является постоянной, то непосредственно из формулы вытекает, что:

1) произведение объема газа на соответствующее давление пропорционально абсолютной температуре (уравнение состояния газа);

2) при постоянном давлении ($p = \text{const}$) объем газа, а при постоянном объеме ($V = \text{const}$) давление газа пропорциональны абсолютной температуре (законы Гей-Люссака и Шарля).

§ 5. Уравнение Ван-дер-Ваальса. При исследовании газовых законов в более широких границах давлений и температур оказалось, что реальные газы практически дают значительные отклонения от величин, вычисляемых по уравнению состояния идеальных газов. Так, согласно закону Бойля—Мариотта, произведение объема газа на соответствующее давление при данной температуре должно быть величиной постоянной ($pV = \text{const}$). Между тем оказалось, что применимость закона Бойля—Мариотта с достаточной точностью возможна только при невысоких давлениях. При значительных давлениях наблюдаются большие отклонения. Например, для азота опытным путем найдено, что если при $p = 1 \text{ атм}$ $pV = 100$, то при $p = 431 \text{ атм}$ $pV = 127$ (вместо 100, как это следовало бы по закону Бойля—Мариотта).

На основании опытных данных можно сказать, что реальные газы тем лучше подчиняются законам идеальных газов, чем выше температура и меньше давление. При низких же температурах (в особенности близких к точке сжижения газов) и при больших давлениях наблюдаются значительные отклонения.

Причины отклонений реальных газов от законов, выведенных для идеальных, Ван-дер-Ваальс объясняет следующим образом. Объем V , занимаемый данной массой газа, представляет собой сумму объемов самих молекул и объема межмолекулярного пространства. В кинетической теории идеальных газов было принято, что молекулы газа занимают настолько малый объем по сравнению со всем объемом газа, что объемом самих молекул можно пренебречь. Указанное приемлемо для сильно разреженных газов. Однако с возрастанием давления объем самих молекул начинает играть все более заметную роль, эквивалентную силам отталкивания, а свободного пространства остается все меньше и меньше. Между тем при повышении давления сжатия самих молекул не происходит, а уменьшается лишь межмолекулярное пространство. Поэтому в уравнении состояния газа $pV=RT$ объем V должен быть уменьшен на некоторую величину b и вместо V надо брать $V-b$.

Несжимаемое пространство b носит название коволюма. Величина его, согласно Ван-дер-Ваальсу, равна учетверенному сплошному объему самих молекул.

При сжатии газа вследствие возрастания числа молекул в единице объема начинают обнаруживаться межмолекулярные силы взаимного притяжения. Эти силы получили название ван-дер-ваальсовых. Природа их довольно сложна. В большой степени они связаны с электростатическими силами, возникающими в результате взаимодействия зарядов электронов и ядер атомов, образующих молекулу газа.

Взаимное притяжение молекул газа равносильно увеличению внешнего давления P на некоторую величину. Это добавочное давление называют внутренним давлением. Согласно Ван-дер-Ваальсу оно зависит от природы газа и возрастает прямо пропорционально квадрату его концентрации.

Внутреннее давление газа равно aC^2 , где a —величина, характерная для данного газа, а C —концентрация его в молях/л. Так как $C = \frac{1}{V}$, то величина внутреннего давления равна $\frac{a}{V^2}$. Таким образом, для реальных газов в уравнение Клапейрона—Менделеева вместо p необходимо подставлять величину $p + \frac{a}{V^2}$.

Учитывая поправки на несжимаемый объем молекул газа b (т. е. на коволюм) и на молекулярные силы сцепления, получаем следующее уравнение состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса):

$$(V - b) \left(p + \frac{a}{V^2} \right) = RT. \quad (1-15)$$

В табл. 1 приведены числовые значения постоянных Ван-дер-Ваальса a и b , отнесенные к 1 молю газа и вычисленные для слу-

чая, когда давление газа выражено в атмосферах, а его объем — в литрах¹.

Таблица 1

Постоянные Ван-дер-Ваальса для некоторых газов

Газ	a	$b \cdot 10^3$	Газ	a	$b \cdot 10^3$
H ₂	0,244	26,53	N ₂	1,345	39,60
He	0,0325	23,42	CO ₂	3,609	42,75
O ₂	1,360	31,87	H ₂ O	5,47	30,52

Как показывает табл. 1, значения постоянных Ван-дер-Ваальса для различных газов колеблются в довольно широких пределах.

Уравнение Ван-дер-Ваальса значительно точнее отображает состояние реального газа, чем уравнение Клапейрона—Менделеева, выведенное для идеальных газов. Кроме того, это уравнение частично описывает свойства данного вещества и в жидком состоянии.

§ 6. Эффект Джоуля—Томсона. При более или менее значительном сжатии газа молекулы его начинают заметно притягиваться друг к другу, это подтверждается следующим фактом. Если сильно сжатый газ выпускать в разреженное пространство, то он будет сильно охлаждаться. Следовательно, при расширении газа происходит затрата энергии; но так как при расширении газа молекулы удаляются друг от друга, то можно заключить, что затрачиваемая энергия идет на преодоление ван-дер-ваальсовых сил взаимного притяжения молекул.

Описанное явление получило название эффекта Джоуля—Томсона. Эффект Джоуля—Томсона нашел широкое применение в промышленности для получения низких температур и для сжижения газов.

§ 7. Сжижение газов. Критические явления. Сходство свойств газов и ненасыщенных паров наводит на мысль о том, что газы являются ненасыщенными парами некоторых жидкостей. Ненасыщенный пар можно привести к насыщению, а следовательно, и к сжижению двумя путями — сжатием и охлаждением. Основываясь на этом, Фарадей в 1823 г. осуществил сжижение некоторых газов, применяя низкие температуры и высокое давление. Ему удалось перевести в жидкое состояние углекислый газ, аммиак, хлор и другие газы. Некоторые газы ему не удалось пре-

¹ Размерность постоянной $a \left[\frac{\text{л}^2 \cdot \text{атм}}{\text{моль}^2} \right]$; размерность постоянной $b \left[\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right]$.

вратить в жидкость даже при применении самых низких из достижимых в то время температур и самых высоких давлений. Этими газами оказались водород, кислород, азот, окись углерода, окись азота и воздух. Было высказано предположение, что указанные газы вообще нельзя превратить в жидкость, они даже были названы «постоянными» газами. Однако дальнейшие исследования показали, что и «постоянные» газы могут быть сжижены.

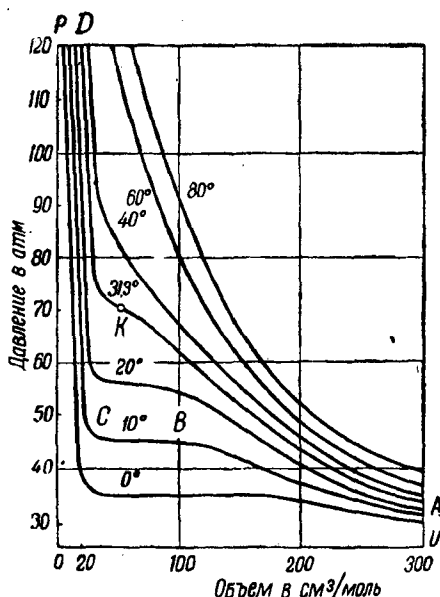


Рис. 1. Изотермы газа.

CO₂. Результаты этих исследований представлены на рис. 1 в виде кривых в координатах p, V (изотермы углекислого газа).

Рассмотрим изотерму для 10°. На ней только участок AB соответствует газовому состоянию, подчиняющемуся закону Бойля—Мариотта. Участок BC соответствует состоянию жидкость — насыщенный пар; круто поднимающийся вверх участок CD — состоянию жидкость. По мере повышения температуры горизонтальные участки (соответствующие состоянию насыщенного пар—жидкость) становятся короче. Наконец, для изотермы 31,3° горизонтальный участок превращается в точку K , в которой углекислый газ переходит в жидкость не частями, а сразу всей массой. При температурах выше 31,3° углекислый газ не удастся превести в жидкое состояние ни при каком давлении, а изотермы при дальнейшем повышении температуры по виду все более приближаются к изотермам идеального газа. Таким образом, температура 31,3° является для CO₂ критической.

Менделеев (1860), а затем Эндрьюс (1869) нашли, что для каждого газа существует определенная температура, выше которой данный газ не может быть сжижен даже при применении очень высоких давлений. Эту температуру Менделеев назвал температурой абсолютного кипения, а Эндрьюс обозначил ее, как критическую температуру. Давление, необходимое для сжижения газа при его критической температуре, называют критическим; объем моля вещества при критической температуре и критическом давлении называют критическим объемом.

Для выяснения сущности критических явлений большую роль сыграли исследования Амага по сжижению

Одна из основных особенностей критического состояния заключается в том, что при температурах выше критической при любом давлении не может существовать равновесная система из двух фаз жидкость \rightleftharpoons насыщенный пар этой жидкости. При наступлении критического состояния плотность жидкой и парообразной фазы становится одинаковой, мениск исчезает, поверхностная энергия на границе фаз становится равной нулю.

Чем ниже точка кипения данного вещества при нормальном давлении, тем ниже и критическая температура.

Критическая температура является важной физической константой вещества.

В табл. 2 приведены критические температуры и давления некоторых веществ. Из таблицы видно, что такие газы, как гелий, кислород, водород, азот, характеризуются очень низкими критическими температурами. Эти газы и были отнесены прежними исследователями к числу постоянных по той причине, что в то время не располагали способами получения достаточно низких температур.

Учение о критическом состоянии приводит к заключению о том, что между паром и газом нет принципиальных различий и что любой газ может быть сжижен после охлаждения его до критической температуры и ниже.

Т а б л и ц а 2
Критические температуры и давления для
некоторых веществ

Вещество	Критические	
	температура в °C	давление в атм
Вода H_2O	374,2	217,5
Сероуглерод CS_2	273	76
Спирт C_2H_5OH	243,1	63,1
Эфир $(C_2H_5)_2O$	193,8	35,6
Аммиак NH_3	132,4	111,5
Углекислый газ CO_2	31,3	73,0
Сернистый газ SO_2	157,5	77,7
Хлористый водород HCl	51,4	81,6
Сероводород H_2S	100,4	88,9
Кислород O_2	-118,8	49,7
Азот N_2	-147,1	33,5
Водород H_2	-239,9	12,8
Оксид углерода CO	-139,0	35
Оксид азота NO	-94	71
Метан CH_4	-82,5	45,8
Гелий He	-267,4	2,26
Бензол C_6H_6	288,5	47,89

ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

§ 1. Общая характеристика жидкого состояния. Жидкости занимают промежуточное положение между твердыми и газообразными телами. Чем ближе температура жидкости к критической, тем больше сходство между жидкостью и паром (газом). Чем ниже температура, тем сильнее выражены свойства жидкостей, сближающие их с твердыми телами.

Сходство жидкостей с газами определяется в основном следующим:

1) жидкости, подобно газам, текучи, т. е. не имеют определенной формы;

2) жидкости, подобно газам, аморфны и изотропны (т. е. однородны по свойствам в любых направлениях), твердые же тела характеризуются определенной кристаллической структурой.

Основные свойства жидкостей, сближающие их с твердым агрегатным состоянием, следующие:

1) жидкости обладают объемной упругостью того же характера, как и твердые тела; они упруго противодействуют не только всестороннему сжатию, но и всестороннему растяжению. Например, для уменьшения объема воды вдвое путем сжатия ее понадобилось бы давление около 10 000 атм, что в 20 000 раз больше того давления, какое понадобилось бы для такого же сжатия находящегося при нормальных условиях газа; для того чтобы сжать ртуть вдвое, понадобилось бы давление около 1 000 000 атм и т. д.;

2) исследование жидкостей при помощи рентгеновских лучей показало, что зачатки кристаллического строения имеют место в отдельных жидкостях.

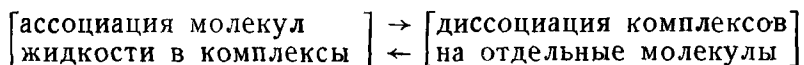
Известны и другие свойства, сближающие между собой жидкое и твердое агрегатные состояния.

Жидкости относятся к числу так называемых конденсированных предельно сжатых систем, в которых межмолекулярные пространства имеют минимальную величину. Те факторы, которые мало влияют на свойства газа — объем молекул и силы их взаимного притяжения, — в жидкостях играют ведущую роль; они в основном и определяют свойства жидкостей.

§ 2. Полярность молекул. Огромную роль в свойствах жидкостей играет полярность их молекул. В этом случае в дополнение к силам притяжения между неполярными молекулами развивается еще и взаимодействие между разноименно заряженными частями полярных молекул. В таких жидкостях, как вода, жидкий аммиак, большую роль играет также водородная связь. В результате взаимодействия между молекулами в жидкостях могут образовываться более или менее прочные молекулярные комплексы. Если связь между молекулами в таком комплексе слаба, то этот комплекс распадается под влиянием рассеивающего действия теплового движения частиц. В противном случае комплексы совершают кинетическое движение, как нечто целое. Явление образования таких комплексов получило название ассоциации (объединения). К числу ассоциированных жидкостей относятся вода, спирты, ацетон, жидкий аммиак и др.

Явление ассоциации в жидкостях приводит к повышению теплоемкости жидкостей, изменяет температуру их кипения, теплоты парообразования. Например, если бы вода не состояла из полярных молекул и не относилась бы к числу ассоциированных жидкостей, то температура ее кипения лежала бы на много десятков градусов ниже нуля.

С повышением температуры жидкости и усилением кинетического движения молекул комплексы распадаются и тем сильнее, чем слабее силы взаимодействия молекул в комплексе. С повышением температуры равновесие



смещается вправо, а при понижении температуры — влево. В парах кипящей жидкости молекулярные комплексы, как правило, отсутствуют.

Взаимодействие между молекулами жидкости (внутреннее давление) эквивалентно сжимающему действию внешнего давления. Это внутреннее давление может быть приближенно вычислено по коэффициентам сжатия жидкостей, находимых опытным путем. Так, для воды внутреннее давление равно 14 600 атм, для этилового спирта — 3900 атм, бензола — 380 атм, для эфира — 270 атм.

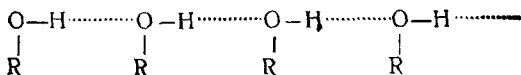
Величины внутреннего давления выражают суммарный эффект обычного межмолекулярного взаимодействия (учтенного формулой Ван-дер-Ваальса), дипольного взаимодействия и водородной связи. Роль последней очень велика. Так, полярные жидкости, в которых не может возникнуть водородная связь (например, PCl_3 , PCl_5), характеризуются лишь слабой ассоциацией молекул. Внутреннее давление в таких жидкостях сравнительно невелико.

Водородная связь обуславливается отсутствием электронных оболочек у H^+ -иона; он не только не испытывает отталкивания от электронных оболочек других атомов, а наоборот, притягивается ими. Это притяжение особенно

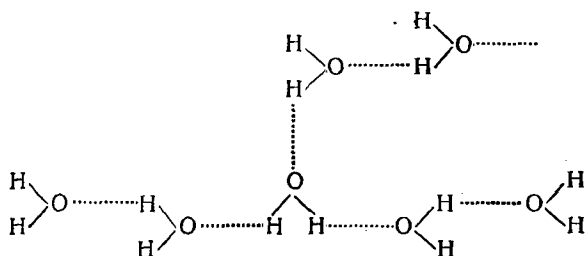
сильно сказывается в том случае, когда водород соединен с резко электроотрицательными элементами, в частности с кислородом. В результате может возникнуть как бы вторая валентность водорода, за счет которой H^+ -ион образует довольно прочную связь с другими атомами.

Такая связь и называется водородной.

По признаку водородной связи вещества подразделяют на несколько типов. Простейший из них: молекулы вещества за счет указанной связи образуют линейную систему. Сюда, например, относятся жидкий аммиак, фтористый водород и спирты. Водородная связь для спиртов (указана пунктиром) схематически изображается так:



Вода относится к другому типу веществ, который характеризуется трехмерной решетчатой системой сильных водородных связей



Образование молекулярных комплексов воды, то есть процесс ассоциации, основан на соединении частиц H_2O за счет водородных связей.

Большая уплотненность структуры жидкостей приводит к тому, что форма молекул начинает играть существенную роль. Так, если молекулы жидкости представляют собой вытянутые образования, то затруднение кинетического движения подобных молекул способствует их более или менее упорядоченному расположению. Получаются жидкие кристаллы. Такие жидкости характеризуются анизотропией, подобно твердым кристаллическим телам. При помощи рентгеновского анализа обнаружено, что некоторая упорядоченность расположения молекул — явление довольно распространенное в жидкостях (в микрообъемах молекул как бы образуют непрочные микрокристаллы).

Прежние представления о жидком состоянии вещества сводились к тому, что жидкости представляют собой скопление беспорядочно движущихся и хаотически расположенных молекул. Изложенное выше показывает, что действительная картина иная. Теперь ясно, что внутреннее строение жидкостей значительно сложнее внутреннего строения не только газов, но и кристаллических веществ. Теория жидкого состояния веществ в настоящее время находится лишь в начальной стадии развития.

§ 3. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия. Если приготовить проволочную раму, одна из сторон которой, например сторона CD (рис. 2), может свободно перемещаться, а затем эту

рляму смочить раствором мыла, то на ней образуется двусторонняя мыльная пленка, которая будет стремиться придвинуть сторону CD к стороне AB . Сторону CD можно удержать в равновесии, если к ней подвесить некоторый груз P . Этот груз будет характеризовать собой величину сил, действующих в указанной пленке. Подобные силы получили название поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение выражается в динах на 1 см и обозначается буквой σ (сигма).

$$\sigma = \frac{P}{L} \quad (2-1)$$

Если длина подвижной стороны CD равна 1 см, то для поддержания пленки в растянутом состоянии необходима сила $P=2\sigma$ (так как на контуре мы имеем две пленки). Если сторону CD оттянуть на h см до положения $C'D'$, то при этом будет совершена работа $2\sigma h$ (работа, как мы знаем, равна произведению силы на путь). Это—работа растяжения двух пленок. Обозначим работу растяжения одной пленки через W . Она, очевидно, будет вдвое меньше указанной величины, т. е.

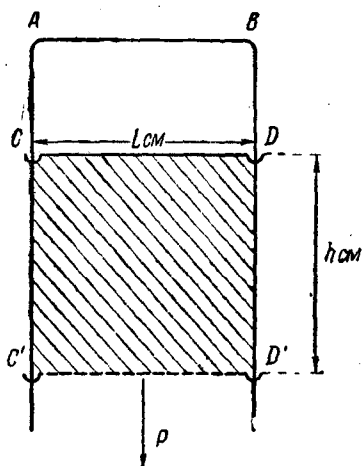


Рис. 2. Схема определения величины поверхностного натяжения.

$$W = \sigma h. \quad (2-2)$$

Согласно закону сохранения энергии указанная в формуле (2-2) энергия при сокращении поверхности пленки выделяется. Это позволяет говорить о том, что всякая поверхностная пленка жидкости заключает в себе некоторый запас энергии, за счет которой жидкость стремится сократить, уменьшить свою свободную поверхность (например, малая капля жидкости принимает шарообразную форму¹). Запас энергии, заключающейся в свободной поверхности жидкости, называется свободной поверхностной энергией. Она равна работе, которая затрачивается на раздвижение молекул поверхностного слоя при внедрении в него новых молекул, перемещаемых сюда из глубинных слоев жидкости. Свободная поверхностная энергия измеряется в эрг/см² и также обозначается через σ . Так, если в формуле (2-2) принять $h=1$, то $W=\sigma$. Таким образом, σ обозначает ту

¹ Из всех геометрических тел данного объема шар имеет наименьшую поверхность.

энергию, которую необходимо затратить на образование 1 см^2 новой поверхности.

Так как $\text{эрг} = \text{дина} \cdot \text{сантиметр}$, то $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2} = \frac{\text{дина} \cdot \text{см}}{\text{см}^2} = \frac{\text{дина}}{\text{см}}$.

Мы видим, что поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия численно равны между собой, но различаются размерностью (поверхностное натяжение имеет размерность силы, а поверхностная энергия — размерность энергии или работы). Поверхностное натяжение (и, соответственно, поверхностная энергия) являются величинами, индивидуальными для различных жидкостей (табл. 3). Если величина поверхности жидкости равна S , то свободная энергия W всей поверхности равна

$$W = S\sigma. \quad (2-3)$$

Образование особого слоя на поверхности раздела жидкости с другой средой (например, жидкость — воздух) объясняется следующим образом. Представим себе молекулу a , находящуюся в толще жидкости (рис. 3). Так как она равномерно окружена со

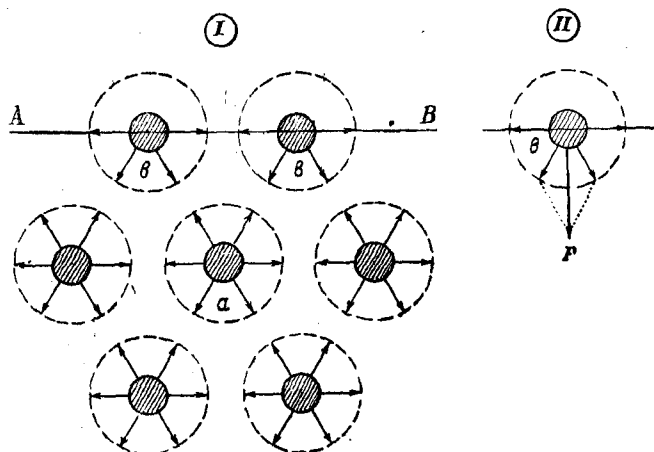


Рис. 3. Схема образования поверхностного натяжения.

всех сторон другими молекулами, то ее силы притяжения нацело компенсируются (уравновешиваются). Равнодействующая всех сил притяжения молекулы a , таким образом, равна нулю. То же самое можно сказать и относительно всех остальных молекул жидкости, находящихся во внутренних частях ее. В ином положении находятся молекулы в поверхностном слое жидкости. Например, молекула b испытывает притяжение только с одной стороны — снизу. Сверху же (т. е. со стороны газообразной фазы, находящейся над жидкостью) она притяжения почти не испытывает, так

как число молекул газа в единице объема по сравнению с жидкостью чрезвычайно мало. Таким образом, силы сцепления, действующие на молекулу b со стороны окружающих молекул, взаимно не уравниваются, а дают некоторую равнодействующую F , направленную внутрь жидкости перпендикулярно к ее поверхности. Все молекулы поверхностного слоя испытывают ту же силу. Создается поверхностный слой, который давит на нижележащие слои жидкости. Давление, испытываемое жидкостью с поверхностного слоя, получило название молекулярного давления.

§ 4. Методы определения поверхностного натяжения. Существует несколько различных методов определения поверхностного натяжения. Важнейшими из них являются следующие.

1. Метод капиллярного поднятия. Этот метод основан на том, что жидкость, хорошо смачивающая стекло, поднимается в капиллярах, причем тем выше, чем меньше диаметр капилляра K (рис. 4). Высота поднятия жидкости h в капиллярной трубке прямо пропорциональна поверхностному натяжению жидкости σ и обратно пропорциональна ее плотности δ и радиусу трубки r :

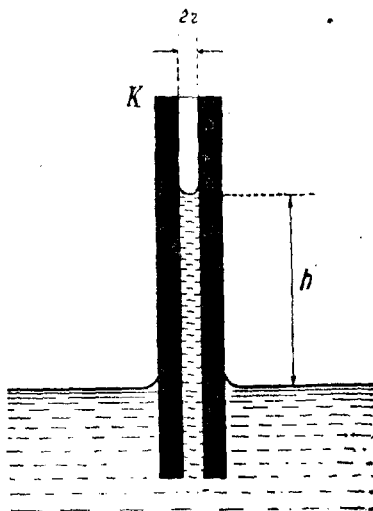


Рис. 4. Капиллярный метод определения величины поверхностного натяжения.

$$h = \frac{2\sigma}{r\delta g}, \quad (2-4)$$

где g —ускорение силы тяжести, откуда

$$\sigma = \frac{1}{2} hr\delta g. \quad (2-5)$$

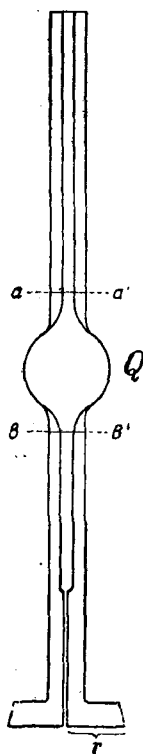
Зная радиус капилляра r , удельный вес жидкости δ и измерив высоту поднятия жидкости h в капилляре, можно, пользуясь формулой (2—5), вычислить поверхностное натяжение (σ) жидкости.

2. Метод счета капель (метод сталагмометра) основан на том, что вес капли, медленно набегающей и затем отрывающейся от кончика капиллярной трубки, зависит от поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом. Если

σ_0 —поверхностное натяжение одной жидкости и вес ее капли P_0 , а σ и P —соответствующие величины для другой жидкости, то

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{P}{P_0}, \quad \text{откуда} \quad \sigma = \sigma_0 \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2-6)$$

Для производства опыта служит специальная стеклянная пипетка, называемая сталагмометром, имеющая расширение в средней части и капилляр — в нижней (рис. 5). На пипетке нанесены две круговые метки (выше и ниже расширения).



Стагмометр заполняют до верхней метки жидкостью, поверхностное натяжение которой известно, например, водой (при 20°C $\sigma_0=72,75$ дин/см). Дают жидкости медленно вытечь, пока ее уровень не опустится до нижней метки, причем подсчитывают количество образовавшихся капель. Вес каждой капли вычисляют по формуле

$$P_0 = \frac{V d_0 g}{n_0}, \quad (a)$$

где: V —объем вытекшей жидкости, d_0 —ее удельный вес (при 20°C для воды $d=0,998$ г/см³), g —ускорение силы тяжести, n_0 —число капель.

Затем сталагмометр заполняют испытуемой жидкостью и также определяют число капель n . Вес каждой капли

$$P = \frac{V d g}{n}, \quad (6)$$

где n —число капель и d —удельный вес жидкости (обычно находят по таблицам).

Подставив выражение (а) и (б) в формулу (2—6), находим

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 d}{n d_0}. \quad (2-7)$$

Рис. 5. Один из типов сталагмометра.

По этой формуле и вычисляют поверхностное натяжение испытуемой жидкости.

2. Метод наибольшего давления в пузырьках. Наиболее распространенный прибор, основанный на этом принципе, разработан Ребиндером. Если трубку a с капиллярным кончиком опустить в жидкость (рис. 6, I), а затем в ней (в трубке) создавать избыточное давление (например, отсасывая воздух по трубке b), то при некотором давлении p из капиллярного кончика трубки a выскочит пузырек воздуха. Указанное давление p находится в пропорциональной зависимости от поверхностного натяжения σ жидкости. Давление p , поверхност-

нию натяжение σ и радиус капиллярного кончика трубки a связаны между собой следующим уравнением:

$$rp = 2\sigma, \quad (2-8)$$

откуда

$$\sigma = \frac{rp}{2}. \quad (a)$$

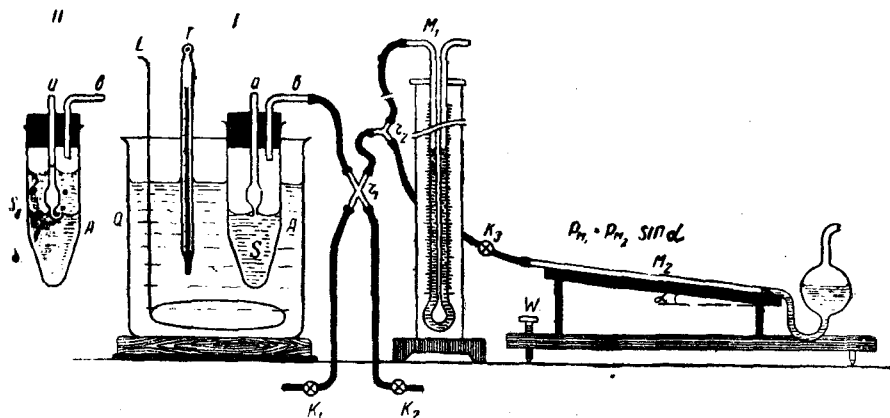


Рис. 6. Схема прибора Ребиндера:

M_1 —вертикальный манометр; M_2 —наклонный манометр; W —регулирующий винт; Q —водяной термостат; T —термометр; L —мешалка; A (I , II)—сосудики Ребиндера, содержащие испытуемую жидкость; K_1 , K_2 —краны для включения либо вакуума, либо атмосферы; K_3 —кран для включения наклонного манометра; S , S_1 , S_2 —испытуемые жидкости; a (I , II)—трубки с капиллярными кончиками; r_1 , r_2 —стеклянные соединительные трубки.

Если взять жидкость, поверхностное натяжение которой σ_0 известно (например, воду), то, пользуясь той же трубкой a с капиллярным кончиком, можно найти давление p_0 , как раз достаточное для того, чтобы под уровнем указанной жидкости оторвался пузырек. В этом случае

$$\sigma_0 = \frac{rp_0}{2}. \quad (б)$$

Разделив уравнение (а) на (б), получаем

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{p}{p_0},$$

откуда

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{p_0} p. \quad (2-9)$$

Таким образом, измеряя p_0 и p по манометру и зная σ_0 (для воды см. табл. 3), можно вычислить поверхностное натяжение испытуемой жидкости на границе жидкость — газ.

Прибором Ребиндера весьма удобно измерять поверхностное натяжение и на границе двух не смешивающихся между собой жидкостей (рис. 6, II). В капиллярный кончик трубки *a* в этом случае набирают жидкость S_2 . Давление p будет соответствовать тому давлению, при котором из кончика капилляра выскочит капля жидкости.

4. Метод отрыва кольца. Сущность метода состоит в том, что на поверхность жидкости кладется подвешенное на нитях платиновое кольцо и затем измеряется сила, которую нужно приложить для того, чтобы оторвать кольцо от поверхности жидкости. На основании этих данных по определенной формуле вычисляют поверхностное натяжение жидкости. В табл. 3 приведены величины поверхностного натяжения некоторых жидкостей.

Таблица 3

Поверхностное натяжение некоторых жидкостей (при 20°) в <i>дин/см</i>			
Вода	72,75	Уксусная кислота CH_3COOH	27,63
Бензол C_6H_6	28,88	Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	23,70
Четыреххлористый углерод CCl_4	26,77	Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	42,90
Метиловый спирт CH_3OH	22,61	Этиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	17,00
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22,8	Глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	63,00

Жидкие (расплавленные) металлы отличаются сравнительно большими величинами поверхностного натяжения, как это видно из табл. 4.

Таблица 4
Поверхностное натяжение некоторых веществ

Вещество	Температура в °C	σ в <i>дин/см</i>
Ртуть (жидк.)	20	471,6
Свинец	325	509,0
Медь	1080	581,0
NaCl (расплав.)	801	114
Na_2CO_3	850	179
NH_3 (жидк.)	-29	41,8
CO_2	+15,2	1,82
CO	-190	11,16
O_2	-182	13,23
N_2	-195	8,3
H_2	-252	2,13

Поверхностное натяжение находится в связи с величиной внутреннего давления жидкости: чем выше это давление, тем поверхностное натяжение больше (табл. 5). Чем больше силы взаимного притяжения молекул жидкости, тем больше равнодей-

ствующая их F , направленная внутрь жидкости (см. рис. 3, II), и тем больше молекулярное давление.

Таблица 5
Внутреннее давление и поверхностное натяжение некоторых жидкостей

Жидкость	Внутреннее давление в атм	Поверхностное натяжение в дин/см
Вода	14600	72,75
Спирт этиловый	3900	22,8
Эфир этиловый	270	17,0

На рис. 7 представлена автоматическая пипетка, которая основана на действии капиллярных сил. Жидкость, как обычно, засасывается через верхнюю трубку. Пальцем закрывать верхнее отверстие не нужно: избыток жидкости стечет и объем ее автоматически установится (по уровню пористой пластинки *мл*). Для освобождения пипетки от жидкости надо подуть в верхнее отверстие.

§ 5. Влияние температуры на поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение зависит не только от природы жидкости, но и от температуры: с повышением температуры поверхностное натяжение понижается (табл. 6).

Таблица 6
Поверхностное натяжение воды при различной температуре

Температура в °С	σ в дин/см	Температура в °С	σ в дин/см
0	75,64	30	71,18
5	74,92	35	70,45
10	74,22	40	69,69
15	73,49	60	66,18
18	73,05	90	60,75
20	72,75	100	58,85
25	71,97		



Рис. 7. Автоматическая пипетка:
мл—стекляная пористая диафрагма.

При критической температуре поверхностное натяжение становится равным нулю, и поверхность раздела двух фаз (жидкость/пар) при этой температуре исчезает.

§ 6. Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей. Выше было рассмотрено поверхностное натяжение жидкости на границе ее с паром или воздухом. В этом случае молекулы поверхностного слоя почти не ощущают сил притяжения со стороны газообразной фазы. Однако величина поверхностного натяжения данной жидкости будет иной, если она будет граничить

с какой-нибудь другой жидкостью (например, вода в системе бензол/вода). Явление усложняется здесь тем, что в большинстве случаев мы будем иметь дело не с чистыми жидкостями, а с насыщенными растворами первой жидкости во второй и наоборот (при растворении какого-нибудь вещества в жидкости поверхностное натяжение последней также изменяется)¹. В табл. 7 приведены некоторые данные для воды.

Таблица 7
Поверхностное натяжение на границе вода —
органическая жидкость (при 20°C)

Жидкости	Поверхностное натяжение σ на границе двух жидкостей в дин/см
Вода/пар	72,75
Вода/бензол	33,0
Вода/изоамиловый спирт	4,2
Вода/изобутиловый спирт	1,76
Вода/толуол	34,60
Вода/этиловый эфир	10,0
Вода/хлороформ	27,7
Вода/четырёххлористый углерод	42,75
Вода/укусно-амиловый эфир	6,27

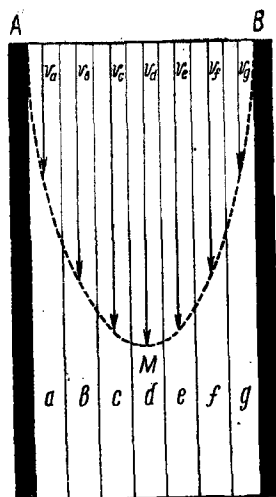
Поверхностное натяжение на границе вода/органическая жидкость тем ниже, чем больше взаимная растворимость этих жидкостей.

У § 7. Внутреннее трение (вязкость) жидкостей. Если глицерин, сахарный сироп и тому подобные жидкости перемешивать стеклянной палочкой, то будет ощущаться значительное сопротивление движению палочки. Указанные жидкости медленно вытекают из пробирки, стакана и т. д. Такие жидкости мы называем вязкими. Вода, спирт, эфир и т. д. являются примерами жидкостей, отличающихся небольшой вязкостью. Вязкость можно рассматривать, как проявление внутреннего трения жидкостей при их движении, которое, в свою очередь, является результатом огромных сил сцепления существующих между молекулами жидкости.

Представим себе трубку, по которой медленно протекает жидкость (например, вода). Слой жидкости, непосредственно прилегающей к стенкам трубки, прилипая к ним, остается неподвижным. Следующие же слои будут перемещаться с тем большей скоростью, чем ближе они будут находиться к оси трубки. Если

¹ Подробнее об этом будет сказано в главе об адсорбции.

мы имеем стационарный поток, то падение скорости слоев от оси цилиндра к его стенкам идет постепенно по параболе и остается постоянным. На рис. 8 схематически представлен такой поток. Струю жидкости мы можем мысленно разбить на большое количество бесконечно малых слоев a, b, c, d и т. д. Скорость движения отдельных слоев схематически показана стрелками v_a, v_b, v_c и т. д. Скорость центрального слоя v_d является максимальной. Кривая AMB , выражающая изменение скоростей отдельных слоев, является параболой.



Так как мы брали бесконечно тонкие слои, то и скорость v_b будет отличаться от скорости v_a на бесконечно малую величину, которую мы обозначим через dv , т. е. $v_b = v_a + dv$. Если расстояние между близлежащими слоями обозначить через dx , то отношение $\frac{dv}{dx}$ будет характеризовать собой нарастание скорости движения бесконечно малых слоев жидкости от стенок цилиндра по нормали до его оси.

Дробь $\frac{dv}{dx}$ представляет собой перепад (или градиент) скорости, т. е. повышение скорости v на единицу расстояния от стенок.

В том случае, когда прилегающие друг к другу слои жидкости движутся с различными скоростями, между ними возникает сила F , стремящаяся выровнять эти скорости. На более быстро движущийся слой эта сила будет действовать замедляюще, а на медленнее движущийся слой — ускоряюще. Очевидно, что сила будет прямо пропорциональна поверхности соприкосновения S и перепаду скорости $\frac{dv}{dx}$. Следовательно,

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S \text{ дин}, \quad (2-10)$$

где η — коэффициент вязкости, или коэффициент внутреннего трения, характерный для каждой данной жидкости. На основании формулы (2—10) можно сказать, что коэффициент вязкости данной жидкости равен силе $F = \eta \text{ дин}$, при величине трущейся поверхности, равной 1 см^2 ($S = 1 \text{ см}^2$), когда на протяжении 1 см от стенки трубки скорость меняется на величину, равную 1 см/сек (т. е. когда перепад скорости $\frac{dv}{dx} = 1$).

Для того чтобы выяснить размерность коэффициента вязкости, вычислим величину η из формулы (2—10)

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{dx}{dv}.$$

Сила F выражена в *дин*, dx — в *см*, dv — в *см/сек*, а поверхность S — в *см²*. Отсюда размерность коэффициента вязкости η равна

$$[\eta] = [\text{дин}] \cdot \left[\frac{\text{сек}}{\text{см}^2} \right].$$

Так как 1 *дина* = 1 *г · см/сек²*, то размерность коэффициента вязкости η следующая:

$$[\eta] = \frac{[\text{дин}][\text{сек}]}{[\text{см}^2]} = \left[\frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{сек}^2} \right] \cdot \left[\frac{\text{сек}}{\text{см}^2} \right] = \left[\frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}} \right] = [\text{г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}].$$

Единица измерения коэффициента вязкости в честь французского ученого Пуазейля названа пуазом. В качестве единицы принят также сантипуаз (0,01 пуаза).

Коэффициент вязкости является величиной, характерной для данной жидкости. В табл. 8 приведены коэффициенты вязкости (внутреннего трения) для некоторых жидкостей при температуре 20°C.

Т а б л и ц а 8
Коэффициенты внутреннего трения жидкостей

Жидкость	Коэффициент вязкости η в сантипуазах
Вода	1,005
Этиловый эфир (C ₂ H ₅) ₂ O	0,2345
Ртуть	1,55
Бензол C ₆ H ₆	0,6470
Метиловый спирт CH ₃ OH	0,5985
Этиловый спирт C ₂ H ₅ OH	1,2155
Серная кислота H ₂ SO ₄	21,9
Глицерин C ₃ H ₅ (OH) ₃	1499
Смазочное масло среднее	300
Касторовое масло	1000
Деготь в среднем	3000

Вязкость в полутвердых и пластических телах может достигать огромных размеров. Например, коэффициент вязкости смо-

лы при температуре 20° равен $33 \cdot 10^7$ пуазам, а лабораторного стекла при температуре 525°C — около $5 \cdot 10^{12}$ пуазам.

Газы также отличаются определенным внутренним трением. Но так как силы притяжения между молекулами газа во много раз слабее, чем у жидкостей, то и коэффициенты вязкости у газов значительно меньше. В табл. 9 для сравнения приведены соответствующие данные (для температуры 15°C).

Т а б л и ц а 9
Коэффициенты внутреннего трения газов

Газ	Коэффициент вязкости η в сантипуазах
Водород H_2	0,0087
Кислород O_2	0,0203
Азот N_2	0,0175
Углекислый газ CO_2	0,0147
Гелий He	0,0194
Воздух	0,0181

Величина, обратная коэффициенту вязкости, т. е. $\frac{1}{\eta}$, называется текучестью. Из приведенных данных видно, что такие жидкости, как эфир, хлороформ, метиловый спирт и т. п., являются легкотекучими, а такие, как глицерин, деготь, патока и т. п. — труднотекучими, или как часто говорят, малоподвижными жидкостями.

Коэффициент вязкости жидкостей в сильной степени зависит от температуры: с повышением температуры вязкость жидкостей понижается. В табл. 10 приведены соответствующие данные для воды.

Т а б л и ц а 10
Влияние температуры на вязкость воды

Температура в $^\circ\text{C}$	Коэффициент вязкости воды в сантипуазах	Температура в $^\circ\text{C}$	Коэффициент вязкости воды в сантипуазах
0	1,789	60	0,4688
10	1,3077	70	0,4061
20	1,0050	80	0,3565
30	0,8007	90	0,3165
40	0,6560	100	0,2838
50	0,5494		

Соответственно с уменьшением вязкости текучесть всех жидкостей при повышении температуры возрастает: они становятся, как говорят, более подвижными.

В отличие от жидкости коэффициент внутреннего трения газов с повышением температуры повышается.

§ 8. Формула Гагена—Пуазейля. Гаген (1839) и Пуазейль (1843) установили математическую связь между объемом вытекающей из капилляра жидкости Q , временем истечения его τ , давлением p , под которым жидкость протекает через капилляр, радиусом капилляра r и его длиной l . Эта зависимость выражается следующей формулой Гагена—Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8 l} \cdot \frac{p}{\eta} \cdot \tau, \quad (2-11)$$

откуда

$$\eta = \frac{\pi r^4 p \tau}{8 l Q}. \quad (2-12)$$

Формула (2—12) дает возможность определять коэффициент вязкости опытным путем. Для этого должны быть известны величины p , r , l и τ , а также объем протекшей через капилляр жидкости Q .

Так как определение абсолютного коэффициента вязкости сопряжено с рядом трудностей, на практике обычно определяют относительный коэффициент вязкости, т. е. отношение коэффициента вязкости испытуемой жидкости к коэффициенту вязкости какой-нибудь другой жидкости, вязкость которой хорошо известна (например, по отношению к воде). Для этого определяют время истечения одинаковых объемов испытуемой жидкости и воды через один и тот же капилляр. Если диаметр капилляра равен r , а длина его l , то для воды имеем

$$\eta_0 = \frac{\pi r^4 p_0 \tau_0}{8 l Q}, \quad (a)$$

а для испытуемой жидкости

$$\eta = \frac{\pi r^4 p_1 \tau_1}{8 l Q}, \quad (б)$$

где: p_0 — давление, под которым течет через капилляр вода;

p_1 — аналогичное давление для испытуемой жидкости;

τ_0 — время истечения данного объема воды;

τ_1 — время истечения такого же объема испытуемой жидкости.

Разделив (б) на (а), получаем

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{p_1 \tau_1}{p_0 \tau_0}. \quad (в)$$

Если обе жидкости протекают через капилляр под давлением собственного веса, то отношение давлений $\frac{P_1}{P_0}$ можно заменить отношением их плотностей $\frac{\delta_1}{\delta_0}$, где δ_1 — плотность испытуемой жидкости, а δ_0 — плотность воды. Тогда выражение (в) примет следующий вид:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\delta_1 \tau_1}{\delta_0 \tau_0}, \quad (\Gamma)$$

откуда

$$\eta = \eta_0 \frac{\delta_1 \tau_1}{\delta_0 \tau_0}. \quad (2-13)$$

Последней формулой и пользуются на практике для нахождения коэффициента вязкости η опытным путем. Применяемые для этой цели приборы называются вискозиметрами. Простейший и наиболее распространенный из них представлен на рис. 9. Трубка А имеет шарообразное расширение С, ограниченное двумя метками aa' и bb' , и переходит в капилляр К. Приступая к определению, в более широкую трубку В вводят определенный объем испытуемой жидкости. Жидкость засасывается в трубку А выше метки aa' . Затем дают жидкости свободу вытечь в трубку В, причем по секундомеру точно измеряют время τ истечения объема жидкости, заключенного в резервуаре С между метками aa' и bb' . Затем прибор наполняют чистой водой. Опыт повторяют и измеряют время τ_0 истечения воды в объеме того же резервуара С. Плотность жидкости δ_1 и δ_0 воды определяют пикнометром (δ_0 воды можно находить и по таблице). Вычисление производят по формуле (2-13).

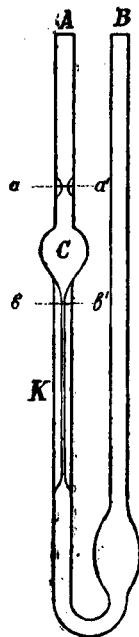


Рис. 9. Капиллярный вискозиметр.

Пример (для этилового спирта). Время истечения спирта $\tau_1=15$ сек., время истечения такого же объема воды $\tau_0=10$ сек. Температура опыта 20°C . Для этой температуры имеем вязкость воды $\eta=1,005$ сантипуаза¹, плотность спирта $\delta_1=0,791$ и плотность воды $\delta_0=0,998$. Подставляя все эти величины в формулу (2-13), находим коэффициент вязкости спирта

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{\delta_1 \tau_1}{\delta_0 \tau_0} = 1,0050 \cdot \frac{0,791 \cdot 15}{0,998 \cdot 10} = 1,2 \text{ сантипуаза.}$$

¹ См. табл. 10.

§ 9. Ламинарный и турбулентный поток. Поток жидкости в трубке, представляющий собой совокупность отдельных бесконечно малых слоев, параллельных между собой и прилегающих друг к другу, носит название ламинарного (от латинского слова *lamina* — слой). Схема такого потока представлена на рис. 8. Если в середину потока, движущегося ламинарно, одновременно с водой впускать тонкую струю окрашенной жидкости, то при небольших скоростях движения жидкости эта окрашенная струя будет тянуться тонкой нитью по середине потока, не сме-

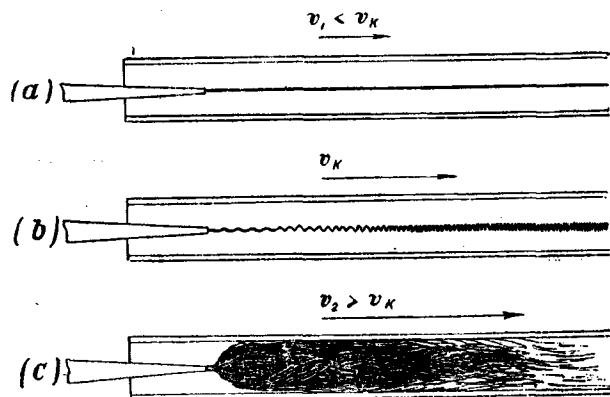


Рис. 10. Ламинарный и турбулентный потоки жидкости:

(a) — скорость истечения меньше критической — ламинарный поток; (b) — скорость истечения равна критической; (c) — скорость истечения выше критической — турбулентный поток.

шиваясь с остальной жидкостью (рис. 10, a). По мере увеличения скорости движения жидкости окрашенная струйка начнет постепенно расплываться. По достижении некоторой скорости она начнет нацело перемещиваться с остальной жидкостью. Это происходит потому, что при определенных, достаточно больших скоростях истечения жидкости из трубки внутри самого потока появляются вихревые движения, при которых отдельные небольшие массы жидкости испытывают более или менее быстрое вращательное движение наподобие вихрей (рис. 10, c). Такой поток носит название вихревого, или турбулентного. Ламинарный поток самопроизвольно переходит в турбулентный, как только скорость движения жидкости по трубе переходит известный предел. Эта предельная для ламинарного потока скорость названа критической (v_k). Таким образом, при скоростях ниже критической мы будем иметь ламинарный поток, а при скоростях выше критической — турбулентный. При турбулентном потоке формула Гагена—Пуазейля уже не применима. Поэтому при пользовании капиллярными вискозиметрами необ-

нельзя следить, чтобы скорость истечения жидкости из капилляра не превышала критической.

§ 10. Формула Стокса. Если в жидкую среду с плотностью δ_0 опустить шарик с плотностью δ , причем $\delta > \delta_0$, то шарик начнет падать на дно. При этом скорость падения шарика будет ускоренной лишь в первый момент. Затем сила внутреннего трения жидкости, оказывая сопротивление движению шарика, уравновесит вес шарика в жидкости: скорость падения шарика станет равномерной.

Согласно исследованиям Стокса (1851) скорость падения одного и того же шарика является величиной, характерной для данной среды (рис. 11). Связь между сопротивлением среды F (дин); коэффициентом вязкости η , радиусом шарика r и скоростью его падения u выражается следующей формулой Стокса:

$$F = 6 \pi r \eta u. \quad (2-14)$$

Объем шара радиусом r см равен $\frac{4}{3} \pi r^3$ см³. Если плотность материала шарика равна δ г/см³, то вес его в граммах равен $\frac{4}{3} \pi r^3 \delta$, а вес жидкости в том же объеме равен $\frac{4}{3} \pi r^3 \delta_0$, где δ_0 — плотность жидкости. Согласно закону Архимеда, вес шарика в жидкости, или сила, под действием которой шарик падает вниз, равна

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 \delta - \frac{4}{3} \pi r^3 \delta_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta - \delta_0), \quad (a)$$

или в динах (1 г = 981 дин = g дин)

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta - \delta_0) g. \quad (б)$$

Если шарик падает с постоянной скоростью, то сила P будет равна сопротивлению жидкости F , т. е. $P = F$. Следовательно, и правые части равенства (2-14) и (б) равны между собой, т. е.

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\delta - \delta_0) g = 6 \pi r \eta u, \quad (в)$$

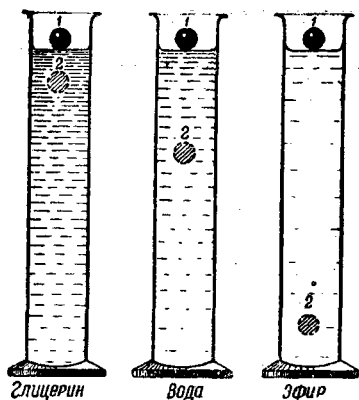


Рис. 11. Схематическое изображение скорости падения одинаковых шариков в жидкостях с различным внутренним трением¹.

¹ Вязкость глицерина, воды и этилового эфира см. табл. 8.

откуда вязкость жидкости равна

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\delta - \delta_0)}{u} g. \quad (2-15)$$

Пользуясь последней формулой, можно определять коэффициент вязкости жидкостей, находя опытным путем скорость падения шарика определенного веса и радиуса в данной жидкости. По этому принципу сконструировано большое количество различных вискозиметров.

Формула Стокса применима и в том случае, если твердый или жидкий шарик падает в газообразной среде (например, опускание пылинки в воздухе).

Приведенные формулы широко применяются на практике при изучении процессов оседания взвешенных частиц (например, крахмальных зерен, порошка какао, сахарной пудры и других), а также в военном деле (при изучении быстроты оседания частиц различных искусственных дымовых завес, ядовитых туманов). Отметим также, что при помощи формулы Стокса определен заряд электрона, а исходя из него и величина числа Авогадро.

ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

§ 1. Механическая характеристика твердого тела. Твердое тело, в отличие от жидкостей и газов, сохраняет свою форму. Чтобы эту форму изменить, например согнуть или сжать, т. е. деформировать твердое тело, необходимо затратить определенное усилие. Это происходит потому, что в твердом теле частицы (молекулы, атомы или ионы), совершая лишь колебательное движение, в общем сохраняют взаимное расположение в пространстве. При деформации твердого тела, т. е. при попытках путем внешнего воздействия на твердое тело изменить взаимное расположение частиц, внутри него возникают силы, противодействующие этому и стремящиеся возвратить телу первоначальную форму. Эти силы получили название упругих сил, а свойство твердого тела по прекращении действия деформирующих сил восстанавливать свою форму — упругости.

Если силы, деформирующие данное твердое тело, не переходят известного предела, так называемого предела упругости, то по прекращении их действия первоначальная форма и размеры тела полностью восстанавливаются (растянутая проволока укорачивается до первоначальных размеров, скошенный параллелепипед выпрямляется и т. д.). Если же деформирующая сила переходит за предел упругости, то после прекращения ее действия деформация тела хотя и уменьшается, но не полностью (остаточная деформация). Деформации, вызываемые силами, меньшими предела упругости, называются упругими.

Тела с большим пределом упругости называют упругими, а с малым — пластичными. Иногда бывает достаточно приложить к последним небольшую силу, как в них уже появляются остаточные деформации (если тело под действием силы не разрушится). Некоторые тела настолько пластичны, что они могут деформироваться под влиянием собственного веса. В качестве примера упругих тел можно указать на сталь и ряд сплавов. Пластичными телами являются металлы: калий, натрий, свинец. Тесто хлебное, мармелад, пастила также представляют собой тела пластичные (такие тела, как тесто, желе и т. п., иногда называют «полутвердыми»).

Когда деформирующая сила достигает большой величины, материал начинает разрушаться (растягиваемая проволока рвется, сжимаемый предмет лопается, раскалываясь на отдельные куски). Тела, у которых разрушение наступает ранее, чем достигается предел упругости, называются хрупкими. Хрупкие тела отличаются, таким образом, лишь упругой деформацией (остаточная деформация у таких тел либо вовсе отсутствует, либо выражена крайне слабо).

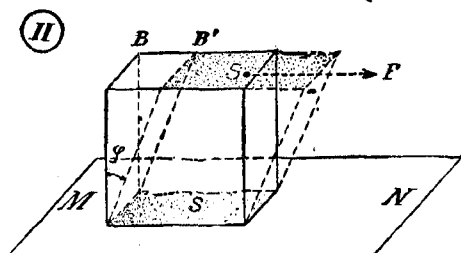
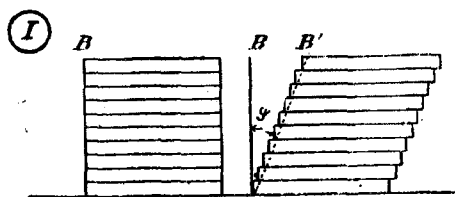


Рис. 12. Схематическое изображение деформации сдвига:

φ —угол сдвига под действием тангенциальной силы F .

Если к твердому телу прилагать все возрастающую силу, то будем получать все возрастающую деформацию. Гук установил следующий закон.

При применении деформирующей силы, лежащей ниже предела упругости, деформация тела прямо пропорциональна величине указанной силы.

Например, если к изображенному на рис. 12 параллелепипеду прилагать все возрастающую силу F , то угол φ , характеризующий величину деформации сдвига, будет возрастать, и притом прямо

пропорционально величине F . Пропорциональность между F и φ сохраняется до тех пор, пока сила F не достигнет предела упругости. За пределом упругости величины F и φ перестают быть пропорциональными между собой, и закон Гука уже не применим.

Деформирующую силу принято относить к единице площади деформируемого тела. В механике эта величина называется напряжением. Следовательно,

$$\text{напряжение} = \frac{\text{деформирующая сила}}{\text{площадь поперечного сечения тела}} = \frac{F}{S}. \quad (a)$$

Напряжение в системе CGS выражается в дин/см^2 , а в технике — в кг/мм^2 .

Деформировать твердое тело можно различным образом. В зависимости от этого различают тот или иной вид деформации. В частности, различают: 1) равномерное всестороннее сжатие; 2) сдвиг, или сжатие: деформирующая сила стремится сдвинуть отдельные слои твердого тела относительно друг друга (рис. 12, I). Представление о деформации

ции сдвига можно получить, если в лежащей на столе толстой книге верхние листы сдвигать относительно нижних. При этом все листы сместятся относительно друг друга.

При деформации сдвига сила F лежит в плоскости площадки, на которую она действует (рис. 12, II). Напряжение на площадке, возникающее при этом, называется тангенциальным.

Согласно закону Гука, угол φ , на который отклоняются ребра параллелепипеда от своего первоначального положения (рис. 12, I и II), для малых деформаций пропорционален напряжению

$$\varphi = b \cdot \frac{F}{S},$$

где: φ — угол, служащий мерой деформации сдвига (выражается в радианах¹), F/S — тангенциальное напряжение, b — константа, служащая коэффициентом пропорциональности.

Так как константа b малая дробь, то на практике ее заменяют обратной величиной, обозначаемой через G и называемой модулем сдвига (т. е. $G = \frac{1}{b}$). Заменяв b на равную ей величину $\frac{1}{G}$, получаем

$$\varphi = \frac{1}{G} \cdot \frac{F}{S},$$

отсюда

$$G = \frac{F/S}{\varphi}. \quad (3-1)$$

Таким образом, модуль сдвига G представляет собой величину, которая характеризуется отношением тангенциального напряжения к углу сдвига

$$\text{модуль сдвига} = \frac{\text{тангенциальное напряжение}}{\text{угол сдвига}}$$

Если принять угол φ равным 1 радиану (т. е. $\varphi=1$), то из формулы (3—1) получаем $G=F/S$. Таким образом, если условно предположить, что закон Гука остается в силе и для указанной деформации, то модуль сдвига численно будет равен такому тангенциальному напряжению, которое вызывало бы деформацию сдвига, равную 1 радиану.

Модуль сдвига имеет размерность напряжения. Это видно из формулы (3—1), где знаменатель не имеет размерности.

Модуль сдвига является величиной, характерной для данного вещества, и не зависит от формы или объема тела. В каче-

¹ Радианом называют угол, охватываемый дугой круга, равной по длине его радиусу; 1 радиан равен $57^{\circ}17'48''$.

стве примера приводим величину G для следующих материалов (в кг/мм^2): сталь литая — 3000, сталь для пружин — 8000, медь красная — 4700, свинец — 600.

В жидкостях модуль упругости на сдвиг практически равен нулю: любое более или менее длительное напряжение вызывает все возрастающую деформацию — жидкость начинает течь (однако мгновенный модуль сдвига у жидкостей имеет тот же порядок, что и у твердых тел).

При деформациях, лежащих ниже предела упругости, наблюдается такое явление: при длительном воздействии деформирующей силы на твердое тело имеет место постепенное уменьшение усилия, необходимого для поддержания в теле заданной деформации. Явление постепенного убывания, «рассасывания» напряжения во времени называется релаксацией. При заданном напряжении процесс релаксации в твердых телах приводит к постепенному переходу упругих деформаций в остаточные, т. е. пластические. Релаксация обуславливается тепловым движением частиц твердого тела.

Релаксация характеризуется периодом релаксации, который, по Максвеллу, равен промежутку времени, в течение которого начальное напряжение при постоянной деформации уменьшается в e раз, где e — основание натуральных логарифмов ($e=2,71828$). Наибольшей величины период релаксации достигает в кристаллических твердых телах. Период релаксации у неструктурированных («ньютоновских») жидкостей чрезвычайно мал: любое напряжение, возникшее в какой-либо части объема, вследствие легкоподвижности частиц такой жидкости, быстро рассасывается, распределяясь по всему объему. В результате этого напряжение быстро уменьшается практически до нуля. Поликристаллические металлы, стекло, пластические массы занимают промежуточное положение.

В твердых телах, отличающихся большой неоднородностью строения, наблюдается явление упругого послепействия: конечное значение упругой деформации этих тел под воздействием данной деформирующей силы достигается не сразу, а постепенно.

Наконец, отметим, что в механическую характеристику твердых тел входит так называемая твердость. Последняя характеризуется сопротивлением одного тела внедрению в него другого. Более твердым называют тело, которое при известном надавливании может царапать другое тело. Применяют следующую шкалу твердости: тальк — 1, гипс — 2, известковый шпат — 3, плавленый шпат — 4, апатит — 5, полевой шпат (ортоклаз) — 6, кварц — 7, топаз — 8, корунд — 9, алмаз — 10. Тальк и гипс — вещества настолько мягкие, что их можно царапать ногтем. Корунд и алмаз царапают и режут стекло. По указанной шкале стекло имеет твердость около 5, железо — 4,5, хром — 9. У нас

изготавливают сплавы, твердость которых достигает 9,8—9,9 (сталинит, победит и др.).

§ 2. Кристаллическое и аморфное состояние вещества. Изучение жидкостей показало, что они проявляют одинаковые свойства, в каких бы направлениях эти свойства не изучались, т. е. жидкости являются изотропными телами. Если же взять кристалл какого-нибудь вещества, то некоторые свойства его окажутся неодинаковыми в зависимости от того, в каких направлениях эти свойства изучать. В связи с этим говорят, что кристаллы анизотропны. Анизотропия кристаллов сказывается на многих свойствах (тепло- и электропроводность, механическая прочность и т. д.). Кристаллы особенно легко раскалываются в определенных направлениях. Примером этого может служить слюда, которая очень легко раскалывается на тонкие пластинки, но при попытках разделить ее в иных направлениях оказывается очень прочной. Плоскости, по которым кристаллы легко раскалываются, называются плоскостями спайности.

Свойство спайности является очень важным отличительным признаком кристалла. Например, из стекла можно приготовить куб, одинаковый по форме с кристаллом поваренной соли. Однако стекло не имеет кристаллического строения. Это тотчас же обнаружится при раскалывании: стекло дает раковистый излом, а кристалл поваренной соли дает излом, ограниченный плоскостями. Кристаллические тела отличаются также следующими особенностями.

1. Они имеют геометрическую форму, характерную для данного вещества. Кристаллы обычно ограничены плоскими гранями, пересекающимися между собой под определенными углами.

2. Кристаллические тела имеют определенную точку плавления, характерную для данного вещества.

Тела, в которых не удастся обнаружить признаков кристаллов, называют аморфными (по-гречески *amorphos* — бесформенный). Аморфные тела ограничены кривыми поверхностями (а не плоскими гранями, как кристаллы). Плоскостей спайности они не обнаруживают, обладают тождеством всех физических свойств во всех направлениях, т. е. являются изотропными. При ударе они дают раковистый излом. Аморфные тела при нагревании проходят промежуточные стадии размягчения в значительных температурных пределах, определенной точки плавления не имеют.

Свойство изотропии приближает аморфные твердые вещества к жидким. В настоящее время на аморфные вещества большей частью смотрят, как на переохлажденные жидкости, отличающиеся огромным внутренним трением (вязкостью). Ряд фактов подтверждает этот взгляд. Например, если взять кусок вара и положить его на наклонную плоскость, то вар потечет, хотя для этого и потребуется большой промежуток времени. Тяжелое тело, положенное на вар, постепенно в нем тонет. Наоборот, тело более

легкое, чем вар, и положенное под него, постепенно всплывает.

Исходя из свойств изотропии или анизотропии тел, можно агрегатные состояния веществ классифицировать следующим образом.

I. Изотропные состояния

1. Без образования физической поверхности: газы.
2. С образованием внешней физической поверхности:
 - а) с малым внутренним трением — жидкости;
 - б) с большим внутренним трением — аморфные тела (переохлажденные жидкости).

II. Анизотропные состояния

Кристаллические вещества (твердые тела)

В настоящее время доказано, что большинство аморфных веществ можно получить в кристаллическом состоянии, и наоборот. Поэтому в настоящее время уже не говорят о кристаллических или аморфных веществах, а говорят о кристаллическом или аморфном состоянии вещества. Переход тел из аморфного в кристаллическое состояние затруднен именно вследствие большого внутреннего трения в них. Поэтому кристаллизация таких тел наступает иногда через большой промежуток времени. Примером может служить обыкновенное стекло: со временем оно становится матовым, непрозрачным, ломается, что связано с процессом кристаллизации внутри массы стекла. Этот процесс получил название «растекловывания».

Кристаллы образуются при остывании расплавленных веществ, при охлаждении насыщенных при высокой температуре растворов, при выпаривании растворителя и т. д. Продукты многих химических реакций выделяются в кристаллическом состоянии. Указанное не исчерпывает всех случаев кристаллообразования.

В отдельных случаях вещества, по внешности кажущиеся аморфными, при исследовании их под микроскопом оказываются состоящими из мельчайших кристаллов. Такие вещества называют микрокристаллическими. Сюда в частности, относятся металлы. Иногда для установления кристаллической структуры вещества приходится прибегать к более тонким методам исследования — к рентгеновским лучам. При помощи последних удается доказать наличие кристаллической структуры у многих веществ, которые даже под микроскопом кажутся аморфными. Это — скрытокристаллические вещества (к последним, например, относится сажа).

§ 3. Структура кристаллов. Согласно имеющимся исследованиям кристаллы состоят из закономерно расположенных в пространстве структурных элементов. Этими элементами могут быть молекулы, отдельные атомы или ионы. Структурные элементы

кристалла, закономерно располагаясь в пространстве, образуют кристаллическую или пространственную решетку. На рис. 13 представлена пространственная решетка хлористого натрия NaCl . Ячейка решетки указанного вещества представляют собой куб, в вершинах и центрах граней которого размещены ионы натрия (Na^+), а посередине каждого ребра и в центре куба расположены отрицательные ионы хлора (Cl^-). Таким образом, каждый ион натрия окружен 6 ионами хлора, а каждый ион хлора, в свою очередь, окружен 6 ионами натрия.

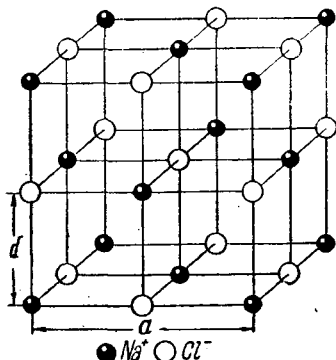


Рис. 13. Кристаллическая решетка хлористого натрия.

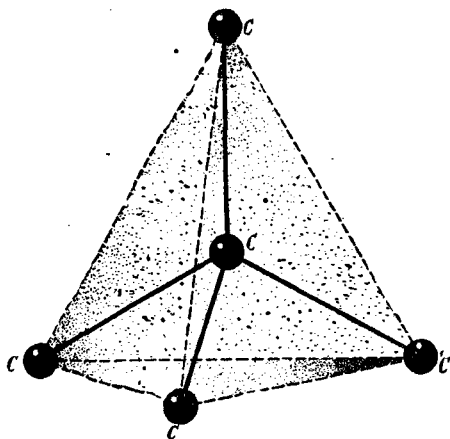


Рис. 14. Элемент кристаллической решетки алмаза.

Найдено, что расстояние между центрами соседних ионов Na^+ и Cl^- $2,81\text{\AA}$. Диаметр иона Na^+ составляет $0,98\text{\AA}$, а иона Cl^- — $1,81\text{\AA}$. Сопоставляя эти числа между собой, можно сделать заключение, что в кристалле хлористого натрия ионы натрия и хлора расположены весьма близко один к другому («плотно упакованы»).

Кристаллические решетки, подобные описанной для хлористого натрия, называются ионными, так как в узлах решетки находятся электрически заряженные ионы. Так как вещества, образованные соединением противоположно заряженных ионов, называют гетерополярными, то и кристаллические решетки таких веществ называют также гетерополярными (разнообразные соли, твердые кристаллические кислоты, вообще электролиты).

Кристаллическая решетка алмаза образована атомами углерода, скрепленными теми же силами, какие образуют неполярную связь атомов в молекуле (ковалентная связь). Такие решетки называют атомными. Характер расположения атомов углерода в решетке алмаза (рис. 14) обуславливает огромную

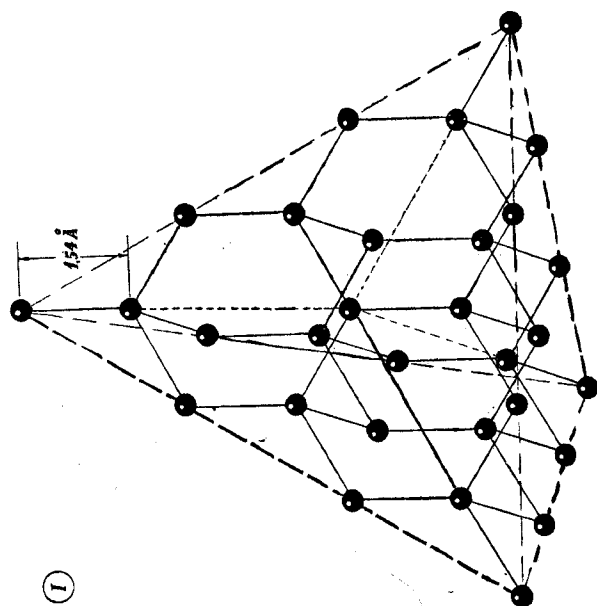


Рис. 15. Кристаллическая решетка алмаза.

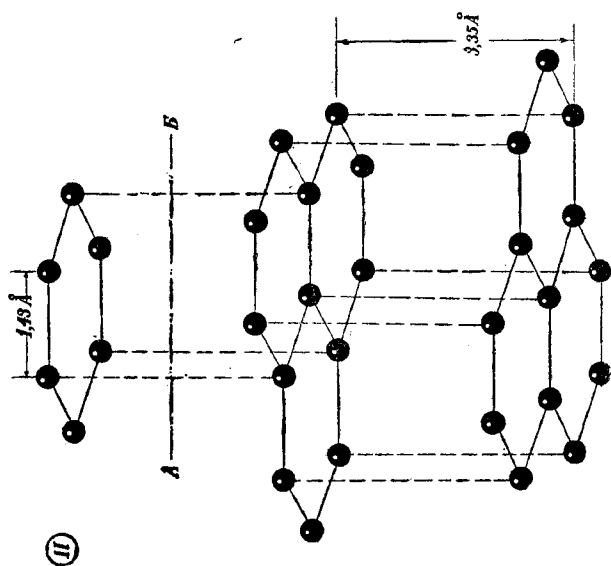


Рис. 16. Кристаллическая решетка графита.

твердость этого вещества. При этом все атомы углерода расположены друг от друга на одинаковом расстоянии, равном $1,54\text{\AA}$ (рис. 15).

Иное кристаллическое строение имеет аллотропическое видоизменение алмаза — графит. Это вещество также образует атомную решетку, но построенную несколько иначе, чем у алмаза: атомы углерода в графите образуют шестичленные ячейки, расположенные слоями (рис. 16). Расстояние между атомами углерода в ячейке равно $1,43\text{\AA}$, а расстояние между слоями — $3,35\text{\AA}$, т. е. значительно больше. Следствием такой структуры пространственной решетки графита является меньшая прочность его вдоль слоев при значительной прочности самих слоев. Графит легко раскалывается на слои или чешуйки по направлению AB . Этим обуславливается хорошая смазочная способность графита: при смазке один из слоев, приставших к скользящему телу, начинает скользить вдоль других слоев графита, уменьшая таким путем трение между металлическими поверхностями. Увеличение расстояния между плоскостями, содержащими шестичленные ячейки, сказывается также и на уменьшении плотности графита: плотность алмаза равна $3,55\text{ г/см}^3$, а плотность графита — $2,3\text{ г/см}^3$.

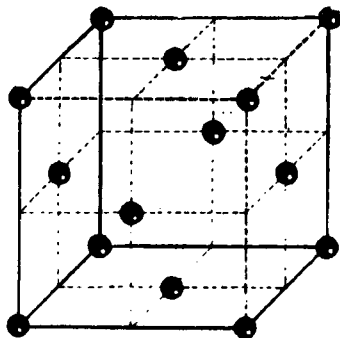


Рис. 17. Кубическая кристаллическая решетка с центрированными гранями (гранецентрированный куб).

Если силы сцепления между ионами, образующими молекулу данного вещества, значительно превосходят сцепление между этими молекулами, то в качестве структурных элементов кристаллической решетки будут уже выступать отдельные молекулы данного вещества. Таким путем образуются молекулярные решетки, в которых молекулы сохраняют свою индивидуальность в качестве самостоятельных структурных единиц. Примером веществ, образующих молекулярные пространственные решетки, может служить йодное олово (SnI_4).

Металлы образуют так называемую металлическую решетку, в которой по вершинам располагаются ионы металлов (катионы), а электроны сохраняют свободную подвижность, создавая внутри металла так называемый электронный газ, с существованием которого связана электропроводность металла. Большинство металлов образует кристаллические ячейки в виде «кубов с центрированными гранями», т. е. кубов, в вершинах и центрах граней которых располагается по иону металла (катиону) (рис. 17). Подобные решетки образуют металлы — медь, серебро,

свинец, алюминий и др. Литий, натрий, вольфрам и подобные им металлы образуют ячейки в виде «центрированного куба», т. е. куба, в вершине и центре которого находится по катиону (рис. 18).

Ячейки в виде куба с центрированными гранями обуславливают более плотное расположение катионов металла, чем в случае центрированного куба: в первом случае ион металла окружен двенадцатью ионами, а во втором — только восемью. Это, в частности, сказывается и на плотности вещества. Например, железо образует несколько аллотропических видоизменений. Одно из

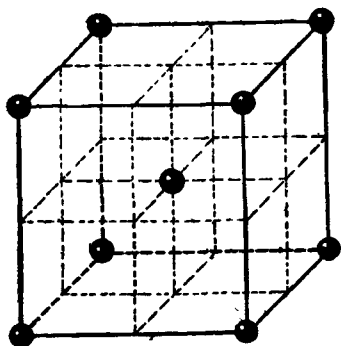


Рис. 18. Объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка (объемно-центрированный куб).

них — α -железо — кристаллизуется в виде центрированного куба с ребром $2,86 \text{ \AA}$, а γ -железо — в виде куба с центрированными гранями с ребром $3,56 \text{ \AA}$. Плотность α -железа равна $7,88 \text{ г/см}^3$, а γ -железа — $8,14 \text{ г/см}^3$.

Координационное число выражает собой число атомов или ионов, окружающих в кристалле данный атом и непосредственно взаимодействующих с ним.

Координационное число зависит от размеров частиц, образующих кристалл, плотности их «упаковки» в нем, поляризуемости ионов и других условий. Наиболее обычное координационное число для металлов равно 12, что соответствует наиболее плотной «упаковке» частиц в кристалле. В решетке хлористого натрия каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака (следовательно, координационное число у кристаллов NaCl равно 6). Решетка графита характеризуется координационным числом 3.

Вышеприведенные сведения о кристаллах удалось получить в последнее время благодаря применению рентгеновских лучей. Исследования в области кристаллических образований этим методом проведены у нас Вульфом.

§ 4. Полиморфизм. Некоторые вещества могут существовать в различных кристаллических формах. Примером таких веществ может служить сера, образующая несколько кристаллических видоизменений, из которых основными являются два: ромбическое и тригональное. Такое явление получило название **полиморфизма**. Если данное вещество в состоянии образовывать кристаллы двух различных форм, то его называют **диморфным**, если три — **триморфным** и т. д.

При изучении полиморфных тел выяснилось, что каждая из кристаллических форм данного вещества является устойчивой

лишь в определенных границах температуры. Так, для серы при температуре ниже $95,5^\circ$ устойчивой формой является ромбическая. Призматическая сера ниже этой температуры постепенно переходит в ромбическую. При температурах же выше $95,5^\circ$ устойчивой является, наоборот, призматическая сера. Температура $95,5^\circ$ является для серы точкой превращения. Для олова также известны два аллотропических видоизменения: белое и серое олово. Точка превращения для этих модификаций равна 18° (ниже этой температуры устойчиво серое олово, а выше — белое).

Изменяя температуру в определенных пределах, можно, по желанию, получать ту или иную кристаллическую форму данного полиморфного вещества в устойчивом состоянии. Наряду с этим существуют и такие полиморфные вещества, точку превращения которых установить не удастся. Такие вещества хотя и могут существовать в двух различных модификациях, но одна из этих модификаций при всех доступных условиях является неустойчивой и постепенно самопроизвольно превращается в другую — устойчивую форму. Примером такого рода является желтый фосфор, который неуклонно при хранении превращается в более устойчивую аллотропическую модификацию — красный фосфор. При этом точка превращения желтого фосфора в красный лежит выше температуры их плавления.

Явление полиморфизма среди простых и сложных веществ наблюдается часто. Так, нитрат аммония (NH_4NO_3) встречается не менее чем в пяти полиморфных формах, отличающихся своей кристаллической структурой, плотностью и т. д. Лед при применении различных давлений может быть получен в семи различных кристаллических формах.

Полиморфизм постоянно встречается среди минералов. Например, арагонит и кальцит являются различными полиморфными модификациями карбоната кальция CaCO_3 . Аллотропия многих простых веществ также имеет в своей основе явление полиморфизма (аллотропия железа, серы, фосфора, олова и др.).

Полиморфные вещества отличаются между собой по ряду физических свойств (точка плавления, плотность и пр.). Однако полиморфные вещества теряют свои различия, если их расплавить или растворить. Продукты химических реакций различных полиморфных тел также между собой не отличаются (например, серная кислота, полученная из ромбической или призматической серы, имеет одни и те же свойства).

§ 5. Изоморфизм. Между химическим составом вещества и его кристаллической формой имеется тесная связь. Это особенно резко сказывается в структуре кристаллической (пространственной) решетки и характере связи элементов этой решетки. Однако и внешняя форма кристаллов также зависит от состава. Так, многие сходные по химическому составу вещества проявляют большую аналогию в своем кристаллическом строении. На-

пример, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ образуют одинаково построенные кристаллы. Подобные тела называют **изоморфными**, а само явление — **изоморфизмом**.

Изоморфные тела имеют одинаковую кристаллическую решетку, что установлено исследованием этих веществ при помощи рентгеновских лучей. Этим объясняется тот факт, что изоморфные тела способны образовывать смешанные кристаллы (смешанными называют кристаллы, образующиеся из растворов, содержащих оба изоморфных вещества в любых количественных соотношениях, причем и сами образующиеся кристаллы по составу соответствуют раствору). Кроме того, изоморфные вещества, кристаллизуясь из раствора, могут обоюдно нарастать друг на друга. Это значит, что если в раствор сульфата цинка опустить кристаллик, например, сульфата никеля, то на последнем начнет нарастать кристаллическая масса сульфата цинка. Можно поступить и наоборот.

Явление изоморфизма довольно распространено среди кристаллических веществ. К числу взаимно-изоморфных веществ относятся, например, различные квасцы $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и др.]¹, а также такие группы веществ, как BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 или CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , PbCO_3 и т. д. Однако нужно сказать, что имеется и значительное количество исключений. Например, такие вещества, как LiCl и KCl , хотя и имеют сходный состав, но не являются изоморфными. Это объясняется различными размерами ионов Li^+ и K^+ . С другой стороны, такие вещества, как CaCO_3 и NaNO_3 , имея лишь отдаленное сходство состава, все же изоморфны. Из этого вытекает, что изоморфизм не является законом.

Явление изоморфизма сыграло большую роль в изучении химического состава вещества, а также в установлении атомных весов многих элементов.

§ 6. Энергия кристаллической решетки. Между структурными элементами кристаллической решетки (ионами, атомами и молекулами) действуют определенные силы. Каждая частица находится под одновременным воздействием сил притяжения и отталкивания соседних частиц. Под действием обеих сил частица принимает некоторое устойчивое положение в точке, где эти силы взаимно уравновешиваются.

При действии на кристалл внешней силы соотношение между силами притяжения и отталкивания частиц изменяется, в результате чего эти частицы займут уже новое положение — кристаллическая решетка будет деформирована. Деформация бу-

¹ Квасцами называют двойные соли серной кислоты, причем один из металлов одновалентен, а другой трехвалентен. Общая формула квасцов $\overset{+1}{\text{M}} \overset{+3}{\text{M}} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где $\overset{+1}{\text{M}} = \text{NH}_4^+$, K^+ , Na^+ и другие одновалентные металлы, а $\overset{+3}{\text{M}} = \text{Fe}^{+++}$, Cr^{+++} , Al^{+++} и другие трехвалентные металлы.

дег упругой, если по прекращении деформирующей силы решетка принимает прежнюю форму (частицы возвращаются в первоначальное положение). При применении больших сил решетка разрушается (кристалл рвется, раздавливается и т. д.). При истинном растворении кристаллических веществ кристаллы разрушаются, распадаясь на отдельные молекулы или ионы (в зависимости от того, какой тип решетки образует данное вещество). Та энергия, которую необходимо приложить к кристаллу, чтобы разделить компоненты решетки и удалить их друг от друга на бесконечно большое расстояние (т. е. на такое, при котором эти элементы уже не взаимодействуют между собой), носит название энергии кристаллической решетки. Чем энергия решетки выше, тем, естественно, кристалл прочнее. В связи с прочностью кристалла находится и его твердость.

В табл. 11 приведена энергия кристаллической решетки некоторых веществ.

Т а б л и ц а 11

Энергия кристаллической решетки некоторых веществ
(ккал/моль, 25 °C)

Ионы	F'	Cl'	Br'	J'	O'	OH'	NO ₃ '	SO ₄ '	S'
Li+	238,9	192,1	181,9	169,5	—	—	—	—	—
Na+	213,8	179,2	170,5	159,6	—	—	—	—	—
K+	189,2	163,2	156,6	147,8	—	—	—	—	—
Rb+	180,6	157,7	151,3	143,0	—	—	—	—	—
Cs+	171,6	147,7	142,3	134,9	—	—	—	—	—
NH ₄ +	—	161,6	154,0	145,5	—	—	—	—	—
Mg++	—	597	567	540	930	620	517	614	789
Ca++	—	513	484	459	831	540	487	581	722
Sr++	—	—	—	—	778	—	466	559	682
Ba++	—	452	—	—	736	—	—	—	647
Ag+	—	205	—	199	—	—	—	—	—
Cu++	—	663	653	631	—	686	644	736	—
Zn++	—	648	633	615	—	669	620	721	—
Cd++	—	604	592	575	—	—	575	671	—

§ 7. Плавление и испарение. Частицы, образующие кристаллическую решетку, непрерывно совершают колебательное тепловое движение около некоторого среднего положения (около точек равновесия). По мере повышения температуры это движение становится все более интенсивным. Энергия движения может стать близкой энергии кристаллической решетки, причем веществ

во расплавляется. В течение процесса плавления происходит затрата энергии без повышения температуры тела (скрытая теплота плавления). Удельной теплотой плавления называют то количество тепла, которое необходимо затратить, чтобы 1 г вещества расплавить при температуре его плавления. Если это количество энергии умножить на молекулярный вес, то получим молярную теплоту плавления.

Из сказанного выше вытекает, что теплота плавления должна находиться в известной связи с энергией кристаллической решетки. И действительно, энергия решетки, например KCl , равна 163,2 ккал/моль, а NaCl — 179,2 ккал/моль; молярная теплота плавления первого вещества равна 6,4 ккал/моль, а второго — 7,2 ккал/моль.

На величину теплоты плавления существенное влияние оказывает также давление, производимое на плавящееся тело. При этом установлена следующая зависимость: если при плавлении тела происходит увеличение объема, то теплота плавления таких тел с повышением давления возрастает; наоборот, теплота плавления тел, уменьшающих свой объем при сжижении, при повышении давления понижается. Примером веществ первого рода является ртуть. Удельная теплота плавления ртути при нормальном давлении равна 2,72 кал/г, а при давлении 12 000 атм — 3,14 кал/г.

Примером веществ второго рода является висмут. Удельная теплота плавления висмута при нормальном давлении равна 12,9 кал/г, при давлении 4000 атм — 11,7 кал/г, а при давлении 21 000 атм — 9,03 кал/г.

Тепловое движение частиц может привести и к тому, что отдельные частицы будут «выскакивать» из твердого тела, образуя пар над ним. Явление испарения твердого тела даже при обычной температуре можно наблюдать довольно часто. Хорошим примером служит нафталин, специфический запах которого говорит о том, что из него непрерывно выделяются молекулы и в виде пара рассеиваются в окружающем пространстве.

Испарение твердых тел (минуя жидкую фазу) носит название возгонки, или сублимации. Особенно хорошо это можно видеть при испарении льда зимой (высыхание белья на морозе). Пары сублимирующихся веществ вновь превращаются в твердое состояние, также минуя жидкую фазу. Теплота сублимации представляет собой ту работу, которая затрачивается при удалении частицы из пространственной решетки на бесконечно большое расстояние.

В твердом теле только очень небольшое количество частиц будет обладать достаточной кинетической энергией, чтобы преодолеть большие силы кристаллической решетки. Поэтому давление пара твердых тел обычно очень невелико. При повышении температуры в связи с возрастанием кинетической энергии частиц

давление пара соответственно возрастает. Зависимость давления паров от температуры для нафталина следующая.

Температура в °C	0	20	30	40	50	60	70
Давление в мм рт. ст.	0,022	0,080	0,135	0,320	0,81	1,83	3,95

С серой был проделан следующий опыт. В один конец запаянной трубки поместили кусочек серы. В результате сублимации и другом конце трубки удалось получить кристаллики серы. Однако на этот опыт понадобилось около 25 лет.

При растворении вещества в воде так же, как при плавлении или испарении, происходит разрушение кристаллической решетки. Поэтому растворимость кристаллического вещества также находится в зависимости от энергии кристаллической решетки: при прочих равных условиях растворимость тем выше, чем энергия решетки ниже. Кроме того, растворимость вещества зависит и от взаимодействия частиц решетки с молекулами растворителя. Необходимо, кроме того, иметь в виду, что при процессах растворения большую роль играет поверхностная энергия кристалла, значительно отличающаяся от энергии внутренних частей решетки.

РАСТВОРЫ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Взаимно растворяются могут вещества во всех трех агрегатных состояниях. Из всего разнообразия возможных случаев рассмотрим следующие:

- 1) раствор газа в газе (газовая смесь, например воздух);
- 2) раствор газа в жидкости (например, воздуха в воде);
- 3) раствор жидкости в жидкости (например, спирта в воде);
- 4) раствор твердого тела в жидкости (например, сахара в воде);
- 5) раствор твердого тела в твердом (твердые растворы, например, некоторые сплавы).

§ 1. Газовые смеси. Если газы не реагируют между собой химически, то они смешиваются между собой в любых количественных соотношениях, причем образуются гомогенные смеси. Физические свойства такой смеси (удельный вес, теплопроводность и др.) могут быть вычислены из соответствующих свойств отдельных составных частей, т. е. являются аддитивными¹. Одним из таких свойств является давление газовой смеси, которое равно сумме парциальных давлений отдельных газов, входящих в состав смеси. Так, если общее давление смеси равно P , а парциальные давления равны p_1, p_2, p_3 и т. д., то, согласно закону Дальтона, $P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$. Газовая смесь подчиняется газовым законам в такой же мере, как и однородный газ.

§ 2. Растворы газов в жидкостях. Если газ привести в соприкосновение с жидкостью, то он начинает в ней растворяться (процесс абсорбции газа жидкостью). Если растворение протекает в замкнутом сосуде, то через определенный промежуток времени наступает динамическое равновесие между жидкой и газообразной фазами: в единицу времени жидкость будет абсорбировать столько же газа, сколько его будет выделяться из жидкости за этот же промежуток времени.

В качестве меры растворимости газа в жидкости принят коэффициент абсорбции, выражающий собой объем данного газа, поглощаемый (абсорбируемый) единицей объема

¹ От латинского *additio* — сложение.

растворителя при 0° и парциальном давлении растворяющегося газа 760 мм рт. ст. Например, коэффициент абсорбции кислорода водой равен $4,89 \cdot 10^{-2}$. Это значит, что 1 л воды при указанных условиях может растворить $4,89 \cdot 10^{-2} \text{ л} = 48,9 \text{ см}^3$ кислорода.

Растворимость различных газов в воде колеблется в широких пределах, что видно из данных табл. 12.

Таблица 12

Растворимость газов в воде

Показатели		Температура в $^\circ\text{C}$					
		0	20	40	60	80	100
N_2	$a^* 10^2$	2,39	1,64	1,18	1,00	0,96	0,95
	$q^{**} 10^3$	2,94	1,89	1,39	1,05	0,66	—
H_2	$a 10^2$	2,15	1,84	1,66	1,62	1,60	1,60
	$q 10^3$	1,92	1,60	1,39	1,18	0,79	—
O_2	$a 10^2$	4,89	3,10	2,31	1,95	1,76	1,70
	$q 10^3$	6,95	4,34	3,08	2,27	1,38	—
CH_4	$a 10^2$	5,56	3,31	2,37	1,95	1,77	1,70
	$q 10^3$	3,95	2,32	1,59	1,14	0,7	—
CO_2	a	1,71	0,88	0,53	0,36	—	—
	q	0,335	0,169	0,097	0,058	—	—
CO	$a 10^2$	3,54	2,32	1,78	1,49	1,43	1,41
	$q 10^3$	4,40	2,84	2,08	1,52	0,98	—
HCl	q	82,5	72,1	63,3	56,1	—	—
NH_3	a	1300	710	—	—	—	—
	q	89,5	53,1	—	—	—	—

* a — коэффициент абсорбции газа, т. е. число объемов его, поглощаемое одним объемом воды при парциальном давлении растворяющегося газа 760 мм рт. ст. (объемы газа приведены к нормальным физическим условиям, т. е. к 0° и 760 мм рт. ст.).

** q — количество граммов газа, растворяющегося в 100 г воды при общем давлении (газа и паров воды) 760 мм рт. ст.

Растворимость данного газа зависит от давления, под которым он находится, и от температуры.

Зависимость растворимости газов от давления выражается следующими законами Генри-Дальтона.

1. Вес газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, пропорционален давлению, которое газ производит на жидкость.

2. Объем газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, не зависит от давления.

Например, в 100 г воды при 20° и давлении 760 мм растворяется 0,169 г углекислого газа. При увеличении давления вдвое масса растворяющегося газа тоже удваивается и становится равной 0,338 г, а объем ее не изменяется. Это происходит потому, что масса газа в единице объема возрастает пропорциональ-

но давлению. В частности, 0,338 г углекислого газа при удвоенном давлении занимают такой же объем, как и 0,169 г этого газа при прежнем давлении.

3. При растворении смеси газов каждая составная часть этой смеси растворяется пропорционально своему парциальному давлению и растворимости.

Концентрация растворяющегося газа c_1 в газовой фазе зависит от парциального давления этого газа. Однако, если величину c_1 сопоставить с равновесной концентрацией того же газа c_2 в жидкой фазе, то выяснится, что $\frac{c_1}{c_2}$ представляет собой некоторую постоянную величину, характерную для данного газа и данного растворителя и не зависящую от парциального давления газа в газообразной фазе:

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const.}$$

Таким образом,

отношение концентрации данного газа в газовой фазе к концентрации того же газа в жидкости при постоянной температуре есть величина постоянная.

Приведенные выше соотношения верны для не слишком больших давлений и при отсутствии химического взаимодействия газа с растворителем.

Растворимость газов с повышением температуры понижается (в отличие от твердых тел, для которых большей частью наблюдается обратная картина); это видно из данных табл. 12. Причем эта зависимость однозначна для всех газов.

На растворимость газа влияет также и природа растворителя. Например, при 0° и давлении растворяющегося газа 760 мм в 100 г растворителя растворяется следующее количество аммиака: в воде — 89,5 г, в этиловом спирте — 25 г и в метиловом спирте — 42 г. Растворимость газов в растворах также иная, чем в чистом растворителе. Например, прибавление к воде хлористого натрия понижает растворимость в ней хлора, как это видно из табл. 13 (температура 20°, давление хлора 1 атм).

§ 3. Жидкие смеси. Жидкие смеси существенно отличаются от газовых. Так, свойства жидких смесей уже не являются строго аддитивными. Правда, исходя из соответствующих свойств отдельных компонентов смеси, иногда удастся вычислить такие показатели, как плотность смеси, ее удельную теплоемкость, показатель преломления и некоторые другие. Однако результаты таких расчетов в отношении ряда свойств неточны и часто неприемлемы, так как резко отличаются от находимых опытным путем. Второе существенное отличие жидких смесей от газовых состоит в том, что жидкости обнаруживают по отношению друг

Таблица 13
Растворимость хлора в растворах NaCl

Концентрация раствора NaCl в %	Растворяется хлора в см ³ на 100 г жидкости
0 (чистая вода)	2,26
9,97	1,2
16,01	0,9
19,66	0,8
26,39	0,34

и другу самую разнообразную способность к смешиванию (взаимному растворению), начиная от полной взаимной нерастворимости (ртуть и вода) и кончая смешиваемостью в любых количественных соотношениях (этиловый спирт и вода).

Большей частью приходится встречаться со случаями ограниченной растворимости жидкостей. Например, если смешивать воду и амиловый спирт, то после отстаивания мы получим два слоя: верхний слой — насыщенный раствор воды в амиловом спирте, а нижний — насыщенный раствор амилового спирта в воде.

Взаимная растворимость ограниченно растворяющихся жидкостей изменяется с изменением температуры, причем ограниченная растворимость может перейти в неограниченную, и наоборот. Например, в табл. 14 приведен состав двух слоев, образующихся при смешивании анилина с водой при различных температурах.

Таблица 14
Растворимость анилина в воде

Температура в °C	Содержание воды в 100 г анилинового слоя в г	Содержание анилина в 100 г водного слоя в г
20	5,0	3,3
40	6,0	3,8
60	7,8	4,8
80	8,6	5,7
100	11,0	7,2
120	14,9	9,1
140	20,3	14,3
160	28,8	24,9
168	51,4	48,6

Таким образом, с повышением температуры анилиновый слой, т. е. раствор воды в анилине, постепенно обогащается водой, а водный слой, т. е. раствор анилина в воде,—анилином.

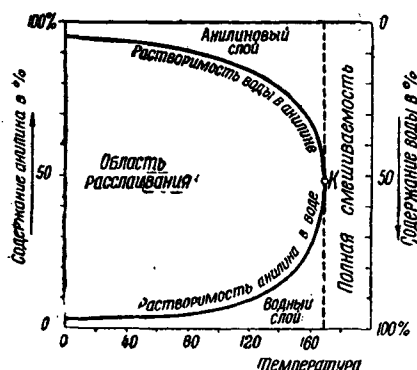


Рис. 19. Взаимная растворимость воды и анилина.

При температуре 168° состав обоих слоев становится одинаковым (51,4% воды и 48,6% анилина).

Исходя из данных табл. 14, выразим в процентах содержание в обоих слоях одного анилина (табл. 15). Представим эти данные графически. Для этого на оси абсцисс отложим температуру, а на оси ординат — процентное содержание анилина в смеси. Получится кривая, изображенная на рис. 19. Точка К—температура, при которой состав обоих слоев становится одинаковым.

причем разделяющий их мениск исчезает (вся смесь становится однородной). Эта температура называется критической температурой смешения. Ниже этой температуры (168°) наблюдается ограниченная взаимная растворимость анилина в воде, а выше—неограниченная.

Таблица 15
Содержание анилина в 100 г смеси

Температура в $^{\circ}\text{C}$	Содержание анилина в 100 г смеси в г	
	в водном слое	в анилиновом слое
20	3,3	95,0
40	3,8	94,0
60	4,8	92,8
80	5,7	91,4
100	7,2	89,0
120	9,1	85,1
140	14,3	79,7
160	24,9	71,2
168	48,6	48,6

Аналогичное явление имеет место и в смесях фенола и воды. Критическая температура растворения этих веществ равна 66° . Состав смеси при этой температуре—30,8% фенола и 69,2% воды.

Точно так же и сероуглерод с метиловым спиртом при температуре ниже $40,5^{\circ}$ (критическая температура) смешивается ограниченно, а выше указанной температуры — неограниченно. Состав смеси при критической температуре — 19,5% CS_2 и 80,5% CH_3OH .

Пользуясь критической температурой растворения, иногда можно делать важные для практики аналитические определения. Например, таким путем можно отличить маргарин от коровьего масла: критические температуры растворения этих веществ существенно различаются между собой.

§ 4. Растворы твердых тел в жидкостях. Растворяющая способность данного растворителя большей частью бывает ограниченной. Это значит, что данное количество жидкости может растворить твердое вещество в количестве, не превышающем определенного предела. Растворимостью данного вещества называется количество его, выраженное в граммах, насыщающее 100 г растворителя. При данной температуре растворимость твердых тел зависит как от природы растворителя, так и от природы растворяемого вещества. Например, вода может растворить значительное количество сахара, а спирт практически не растворяет это вещество. Наоборот, нафталин не растворяется в воде, а растворяется в спирте. Далее, растворимость данного твердого вещества в данном растворителе зависит от температуры: для подавляющего большинства твердых тел растворимость с повышением температуры повышается. Бывают, однако, исключения. В табл. 16 приведены примеры для тех и других веществ.

Таблица 16
Изменение растворимости NaCl , KNO_3 и CaCrO_4
в воде в зависимости от температуры

Температура в $^{\circ}\text{C}$	Растворимость в г на 100 г воды		
	NaCl	KNO_3	CaCrO_4
0	35,6	13,5	1,54
20	35,8	31,5	1,33
40	36,3	62,0	1,16
60	37,0	107	1,00
80	38,2	169	0,84
100	39,3	247	0,71

§ 5. Молекулярные силы и растворимость. При растворении веществ наблюдается выделение или поглощение тепла. Это привело к взгляду, что процесс растворения не есть простое распределение молекул растворенного вещества среди молекул растворителя, а представляет собой своеобразное физико-химическое взаимодействие между ними.

Согласно сольватной (гидратной) теории Менделеева между молекулами компонентов раствора происходит взаимодействие, приводящее к образованию нестойких соединений частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Эти соединения называются сольватами, а в случае, когда растворителем является вода, — гидратами. Это положение Менделеева лежит в основе современной теории растворов. Однако некоторые свойства растворов все же резко отличаются от типичных химических соединений. Важнейшим является то, что растворы не подчиняются законам постоянства состава и простых кратных отношений.

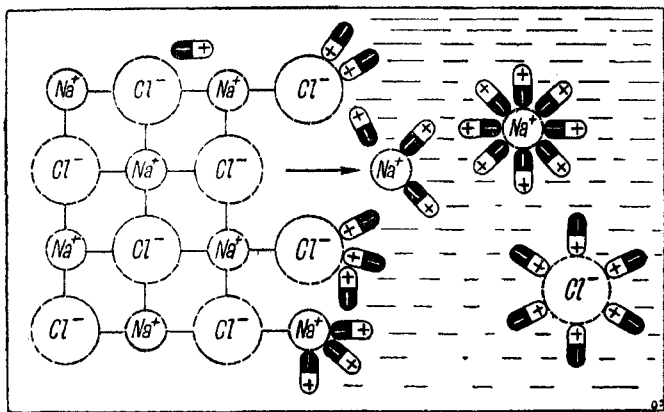


Рис. 20. Схема процесса растворения кристалла NaCl в воде.

В химическое взаимодействие вещества вступают лишь в строго определенных количественных соотношениях, растворы же допускают колебания количеств растворяемого вещества в широких границах. Далее, сольваты (или гидраты) нельзя рассматривать, как настоящие химические соединения потому, что состав их непостоянен: он изменяется в зависимости от концентрации раствора и от температуры. Так, с повышением температуры число молекул воды, связанных с ионом в гидрат (сольват), уменьшается.

На основании вышесказанного растворы в настоящее время выделяют в группу особых систем, занимающих промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

Явление растворения представляет собой одно из наиболее эффективных проявлений действия молекулярных сил. Рассмотрим в качестве типичного примера процесс растворения какого-нибудь кристаллического ионного соединения, например NaCl , в воде как полярной жидкости (рис. 20). Ионы кристалла взаимодействуют с дипольными молекулами воды: к положительному

иону натрия (Na^+) диполи обращены своими отрицательными концами, а к отрицательным ионам хлора (Cl^-) — положительными. Происходит гидратация ионов. Постепенно диполи воды проникают между ионами Na^+ и Cl^- в твердой фазе, отрывая их от кристалла. Этому способствует также высокая диэлектрическая проницаемость воды ($\epsilon=81$)¹, благодаря которой сила взаимодействия между указанными ионами в кристалле сильно ослабевает.

Большую роль играет и рассеивающее действие теплового движения частиц как растворителя, так и растворяемого вещества. Все это приводит к распаду кристалла NaCl и переходу этого вещества в раствор в виде свободных гидратированных ионов Na^+ и Cl^- .

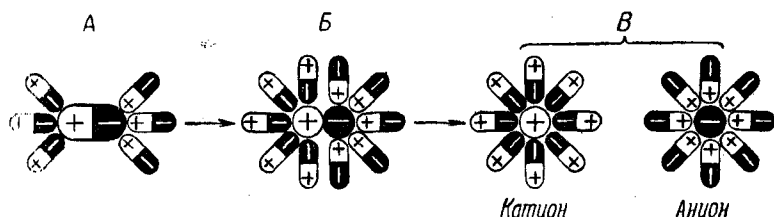


Рис. 21. Схема гидратации полярного электролита.

Таким образом, процесс растворения кристаллического вещества складывается из следующих одновременно протекающих процессов: гидратации частиц и разрушения кристаллической решетки с последующим рассеиванием частиц растворяемого вещества в толще раствора. При этом для того, чтобы растворение могло произойти, силы сцепления между молекулами растворителя и частицами растворяемого вещества должны быть больше сил взаимного притяжения этих частиц между собой.

Аналогичная картина наблюдается при растворении в воде многих полярных соединений. На рис. 21 схематически представлен процесс гидратации полярной молекулы (например, HCl) и диссоциации этих молекул в растворе на свободные гидратированные ионы H^+ и Cl^- . В этом случае полярная структура HCl превращается в ионную.

О тепловом эффекте растворения — см. стр. 95.

При растворении различных веществ в воде обычно наблюдается сжатие системы (контракция): объем раствора несколько меньше суммы объемов растворяемого вещества и растворителя. Так, при смешивании 50 мл этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 50 мл воды получается раствор с объемом 94 мл.

Контракция находит объяснение в явлении гидратации: вода, образующая гидратные оболочки вокруг частиц растворенного

¹ Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз взаимодействие между зарядами e_1 и e_2 в данной среде слабее, чем в пустоте.

вещества, отличается большой плотностью, достигающей до 2,5 г/мл.

При растворении веществ, состоящих из полярных молекул, в неполярных средах возможна ассоциация частиц растворенного вещества. Например, молекулы таких веществ, как $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (бензойная кислота), CH_3OH (метиловый спирт), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этиловый спирт) и т. п., находясь в растворенном состоянии в бензоле (неполярная жидкость), в большей или меньшей степени ассоциированы по две и более в одну частицу.

§ 6. Кристаллизация из растворов. При понижении температуры достаточно концентрированных растворов или при выпаривании растворителя выпадает осадок, находящийся в равновесии с жидкой фазой (маточным раствором):

вещество в осадке \rightleftharpoons вещество в растворе.

В равновесном состоянии в таком насыщенном растворе скорость растворения осадка равна скорости выпадения (скорости выкристаллизовывания, осаждения) твердой фазы.

$$V_{\text{раств.}} = V_{\text{крист.}}$$

При этом многие вещества образуют кристаллы, в которые входит определенное количество воды, — кристаллогидраты, например, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (квасцы обыкновенные), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (сода кристаллическая) и др.

Вещества, кристаллизующиеся без кристаллизационной воды: AgNO_3 , BaSO_4 , HgCl_2 , KMnO_4 , KNO_3 , K_2SO_4 , большинство солей аммония [NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.], NaCl , PbSO_4 , ZnCO_3 и т. д.

Исследование структуры кристаллогидратов показало, что характер связи молекул воды в кристаллах соли может быть различным:

а) связь с электрически заряженными ионами соли осуществляется путем взаимодействия полярных молекул воды с ионами (ионно-дипольное взаимодействие);

б) со многими анионами кристаллогидратов молекулы воды связаны водородной связью;

в) молекулы воды могут размещаться между ионами в кристаллической решетке (или между слоями ионов), удерживаясь за счет поляризационного взаимодействия.

При охлаждении разбавленного раствора, например хлористого натрия в воде, сначала наблюдается выделение кристалликов чистого растворителя (воды), причем концентрация первоначального раствора постепенно повышается. Этот процесс будет протекать до тех пор, пока концентрация NaCl станет равной 22,42%. Это будет иметь место при температуре минус 21,2°C. При даль-

нейшем охлаждении раствора кристаллизуются (затвердевают) одновременно оба компонента, причем образуется тесная смесь мелких кристалликов льда и соли. Эта смесь имеет вполне определенный количественный состав и характеризуется самой низкой температурой затвердевания и плавления среди любой другой концентрации растворов данной соли в воде.

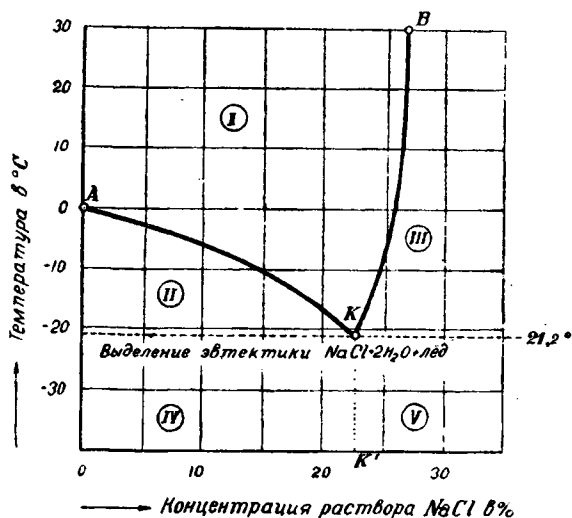
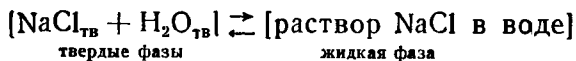


Рис. 22. Диаграмма плавкости системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Если исходный раствор содержит хлористого натрия более 22,42%, то при охлаждении такого раствора сначала выделяются твердые кристаллики NaCl , причем концентрация раствора понижается, все время приближаясь к системе, состоящей из 22,42% NaCl и 77,58% H_2O , что будет достигнуто при температуре минус 21,2°, ниже которой вся смесь и в данном случае будет застыть целиком.

Система (раствор), состоящая из 22,42% хлористого натрия и 77,58% воды, называется эвтектикой, а температура, при которой происходит ее замерзание, — эвтектической точкой. Эвтектическая точка представляет собой одновременно и точку плавления эвтектики. В эвтектической точке находятся в равновесии две твердые фазы и одна жидкая.



Сказанное графически представлено на рис. 22. По оси абсцисс отложена концентрация растворов хлористого натрия, по оси ординат — температуры. Кривая AK выражает собой измене-

ние концентрации при охлаждении более слабых растворов NaCl в воде, а кривая KB — более концентрированных. На диаграмме область *I* отвечает устойчивому раствору, *II* — смеси раствора с твердыми кристалликами льда, *III* — смеси раствора с твердыми кристалликами соли NaCl , *IV* — льда и эвтектики и *V* — соли и эвтектики. Точка K представляет собой эвтектическую точку ($-21,2^\circ\text{C}$).

Аналогично описанному протекают процессы застывания (замерзания) растворов ряда веществ в различных растворителях. Если соль образует кристаллогидраты, то диаграммы плавкости растворов имеют более сложный вид. Если растворителем является вода, то эвтектическую смесь часто называют криогидратной смесью, а эвтектическую точку — криогидратной точкой (от греческих слов: *kryos* — ледяной холод и *hydor* — вода). В табл. 17 даны криогидратные точки для растворов некоторых солей.

Таблица 17

Криогидратные точки

Соль	t в $^\circ\text{C}$	Содержание соли в %	Соль	t в $^\circ\text{C}$	Содержание соли в %
NaCl	$-21,2$	22,42	NaBr	-24	41,3
KCl	$-11,1$	19,8	KBr	-13	32,1
NH_4Cl	$-16,0$	19,4	Na_2SO_4	$-1,2$	3,85

§ 7. Твердые растворы. Сплавы. Подобно жидкостям, в качестве растворителей могут служить и твердые вещества. Подобные системы названы твердыми растворами. Сюда относятся многие металлические сплавы.

Сплавляемые металлы образуют твердые растворы в том случае, когда атомы их могут замещать друг друга в кристаллической решетке, не нарушая ее структуры. При этом получают смешанные кристаллы, содержащие одновременно атомы обоих металлов. Подобные сплавы образуют, например, золото и серебро, никель и медь.

Строение различных сплавов неодинаково. Многие сплавы при рассмотрении их в микроскоп оказываются смесями мелких кристаллов металлов, взятых для сплавления. Сюда относятся, например, сплавы олова и свинца. Некоторые металлы при сплавлении образуют определенные химические соединения, причем эти соединения растворяются в металле, находящемся в избытке. Сплавы, содержащие химические соединения металлов (интерметаллические соединения), известны для многих пар металлов (медь — олово, натрий — кадмий, натрий — свинец, золото — цинк и др.).

Таким образом, можно наметить три простейших типа парных (бинарных) сплавов металлов:

1) сплавы — твердые растворы (образуют смешанные кристаллы);

2) сплавы — смеси кристаллов составных частей сплава;

3) сплавы — твердые растворы металла с интерметаллическим соединением компонентов сплава.

Здесь же следует упомянуть и растворы некоторых газов в металлах. Такие металлы, как платина и палладий, в состоянии поглощать значительные количества водорода. Это явление получило название окклюзии. Так, палладий в раздробленном состоянии может поглотить до 940 объемов H_2 . Образующийся при этом продукт рассматривают, как сплав палладия с водородистым палладием состава Pd_2H .

ТЕОРИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. Диффузия и осмос. Если на дно высокого цилиндра поместить слой концентрированного раствора, например сахара, а над ним слой чистой воды, то частицы сахара, совершая хаотическое движение, постепенно равномерно распределятся по всему объему жидкости. Одновременно с этим и молекулы воды проникнут в сахарный слой и разбавят его. Такой процесс будет идти до полного выравнивания концентрации сахара во всем объеме системы. Явление самопроизвольного распределения частиц одного вещества в среде другого называется *д и ф ф у з и е й*.

Явление диффузии имеет большое значение в свеклосахарном производстве. Прежде сахар выделяли из свеклы методом отпрессовывания внутриклеточного сока, причем терялось несколько процентов сахара. В настоящее время сахар извлекается из свекловичной стружки методом диффузии, благодаря чему потери сахара с отходами производства во много раз уменьшились. Для иллюстрации того, какое это имеет практическое значение, можно указать, что экономия даже 1% сахара на существующих свеклосахарных заводах дает государству несколько сот тысяч центнеров сахара дополнительно.

Стремление частиц растворенного вещества равномерно распределиться по всему объему системы напоминает стремление газа распространиться по всему объему сосуда, в котором он заключен. И в том и в другом случае причина лежит в беспорядочном тепловом движении частиц, перемещающихся по всем направлениям, причем от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией переходит большее количество частиц, чем в обратном направлении.

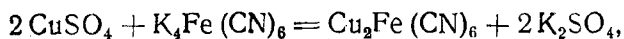
Можно отделить область концентрированного раствора от чистого растворителя (или более концентрированный раствор от менее концентрированного) при помощи особых перегородок (мембран), которые более или менее свободно пропускают частицы растворителя и не пропускают частицы растворенного вещества. Такие мембраны называются *п о л у п р о н и ц а е м ы м и*.

В этих условиях возникает односторонняя диффузия растворителя в сторону выравнивания концентрации раствора по всей

системе. При этом возникает особого рода давление на полупроницаемую перепонку, называемое осмотическим.

Полупроницаемые мембраны бывают животного и растительного происхождения (стенки кишок, мочевого пузыря, поверхностные растительные перепонки и т. п.). Они могут быть получены и искусственно (пергаментная бумага, целлофан, пленки из коллодия и т. д.). Искусственные полупроницаемые мембраны могут быть получены путем химической реакции обмена. Наилучшей из таких так называемых осадочных мембран оказалась перепонка из ферроцианида меди $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Приборы, служащие для измерения осмотического давления, называются осмометрами. Осмотическая ячейка может быть сконструирована следующим образом. Пористый цилиндр из необожженной глины заполняется раствором медного купороса и погружается в раствор ферроцианида калия (желтой кровяной соли) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. В порах сосуда происходит реакция.



↓

получается осадочная мембрана из ферроцианида меди.

Эта мембрана в виде множества тонких пленок перегораживает поры в сосуде, благодаря чему стенки его приобретают свойство полупроницаемости. Сосуд соединяется с манометром для непосредственного отсчета осмотического давления π .

Если в сосуд S (рис. 23) налить концентрированный раствор сахара, а в стакан Q — чистую воду, то произойдет следующее. Частицы сахара, вследствие задерживающего действия полупроницаемой пленки R из $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, выйти из сосуда S в стакан Q не могут. Частицы же воды, наоборот, проникают в сосуд S , разбавляя находящийся там раствор сахара. Объем раствора в сосуде S возрастает, давление повышается. После того как система пришла в равновесие, производят отсчет осмотического давления π по высоте столба жидкости в трубке T .

Осмотическое давление растворов может достигать больших величин.

Так, указанное давление у 6%-ного раствора сахара приблизительно равно 500 см рт. ст. Осмотическое давление морской воды составляет около 28 атм, а рассолов самосадочных озер — 200 атм и более.

Если сосуд S , содержащий сахарный раствор концентрации c_1 , поместить в сосуд Q не с чистой водой, а также с раствором сахара концентрации c_2 , то полупроницаемая перепонка будет испы-

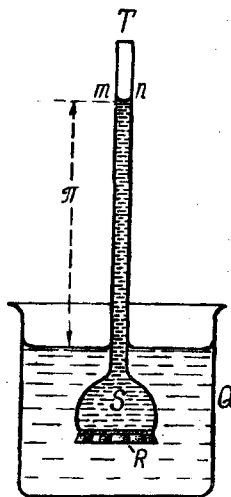


Рис. 23. Простейший тип осмометра.

тивать осмотическое давление с двух сторон: изнутри и снаружи. При этом возможны три случая.

1. $c_1 > c_2$. Поток растворителя направлен из стакана Q в сосуд S . Давление по манометру будет возрастать. Такой раствор (по отношению к раствору в стакане Q) называют гипертоничным.

2. $c_1 = c_2$. Осмотическое давление по обе стороны стенок сосуда S одинаково. Растворитель перемещаться не будет. Такие растворы называют изотоничными.

3. $c_1 < c_2$. Осмотическое давление в стакане Q больше, чем в сосуде S . Раствор в цилиндре, как говорят, гипотоничен по отношению к раствору в стакане. Растворитель будет двигаться из цилиндра в стакан. Манометр будет отмечать понижение давления внутри осмотического сосуда S .

Рассмотренные опыты показывают, что растворитель при осмотических явлениях движется от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией. Другими словами: растворитель диффундирует в направлении выравнивания концентраций двух растворов, соприкасающихся между собой через полупроницаемую перегородку.

§2. Законы осмотического давления. Используя опытные данные, Вант-Гофф сделал заключение, что между состоянием вещества в растворе и газовым состоянием того же вещества существует аналогия, причем она имеет не только качественный, но и количественный характер. В частности, Вант-Гофф доказал приложимость к осмотическим явлениям всех основных газовых законов, а именно:

а) осмотическое давление оказалось прямо пропорциональным концентрации растворенного вещества (аналогия с законом Бойля — Мариотта);

б) осмотическое давление раствора данной концентрации при нагревании на 1°C возрастает на одну и ту же величину $\alpha = \frac{1}{273}$.

Эта величина соответствует температурному коэффициенту в уравнениях Гей-Люссака и Шарля.

Исходя из указанных факторов, Вант-Гофф доказал приложимость к разбавленным растворам неэлектролитов уравнения Клапейрона—Менделеева, объединяющего основные газовые законы. Если газовое давление p заменить осмотическим π , то уравнение Клапейрона — Менделеева выразится так:

$$\pi \cdot V = nRT. \quad (5-1)$$

В этом уравнении V — объем раствора, n — число молей растворенного неэлектролита, R — газовая константа, которая имеет здесь такое же численное значение, как и для газов.

Перенеся V в правую часть уравнения, получим

$$\pi = \frac{n}{V} RT, \quad (5-1a)$$

где $\frac{n}{V}$ — концентрация раствора в молях на литр. Обозначим

ее через c (т. е. $C = \frac{n}{V}$). Введя эту величину в формулу (5-1a),

получаем уравнение Клапейрона — Менделеева применительно к осмотическому давлению разбавленных растворов неэлектролитов (формула Вант-Гоффа)

$$\pi = CRT. \quad (5-2)$$

Выведенный на основе опытных данных закон Вант-Гоффа гласит:

Осмотическое давление на полупроницаемую перегородку равно тому газовому, которое наблюдалось бы, если бы растворенное вещество в форме газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор.

Следовательно, состояние вещества в разбавленном растворе аналогично газовому.

Закон Вант-Гоффа многократно проверялся опытным путем, причем он для разбавленных растворов неэлектролитов вполне подтвердился. В качестве примера приводим данные Морзе для растворов сахара (табл. 18).

Таблица 18
Осмотическое давление растворов сахара
(при 20°)

Молярная концентрация раствора сахара	Найденное осмотическое давление в атм	Давление, производимое газом, при той же молярной концентрации и температуре в атм
0,05	1,26	1,21
0,10	2,44	2,40
0,50	12,10	12,10
0,80	19,43	19,30
1,00	24,46	24,33

§ 3. Закон Рауля. Испарение жидкости происходит при всякой температуре. Если пар насыщает пространство, то давление его при данной температуре является величиной вполне определенной. С повышением температуры давление пара возрастает.

Растворение какого-либо вещества затрудняет испарение растворителя, что является результатом взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя. Давление пара над раство-

ром всегда ниже давления насыщенного пара над чистым растворителем (при той же температуре). Понижение (депрессия) давления пара тем больше, чем выше концентрация раствора. Приводим в качестве примера данные для растворов серной кислоты различной концентрации (табл. 19).

Т а б л и ц а 19

Давление паров над растворами серной кислоты ($t=0^\circ$)

Количество граммов H_2SO_4 на 100 г воды	Давление насыщенных водяных паров над раствором кислоты в мм	Давление водяных паров над чистой водой в мм	Понижение давления паров по отношению к чистой воде (депрессия) в мм
0 (чистая вода)	4,579	4,579	—
10	4,396	4,579	0,183
20	4,149	4,579	0,430
30	3,850	4,579	0,729
40	3,503	4,579	1,076
50	3,119	4,579	1,460
60	2,713	4,579	1,866
70	2,325	4,579	2,254

Давление водяных паров над безводной (обычно 98%-ной) серной кислотой практически равно нулю. Этим пользуются при применении концентрированной серной кислоты в эксикаторах: серная кислота поглощает водяные пары из находящегося над кислотой пространства. Если в такой эксикатор положить, например, немного хлеба, муки и тому подобные вещества, то водяные пары, образуемые гигроскопической влагой этих объектов, уже не будут насыщать пространства. Система не будет находиться в равновесии: вода из объектов непрерывно будет испаряться, а выделяющиеся пары будут поглощаться серной кислотой до тех пор, пока взятые вещества станут практически безводными. На этом основана сушка веществ при низкой температуре в эксикаторах над серной кислотой.

Рауль установил, что понижение упругости пара над раствором не зависит от природы растворенного неэлектролита, а зависит от соотношения количества частиц растворенного вещества и растворителя. Формула Рауля

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n} \approx \frac{n}{N}, \quad (5-3)$$

где: p_0 — упругость пара чистого растворителя, p — упругость пара растворителя над раствором данной концентрации, n — число молей растворенного неэлектролита, N — число молей растворителя. Величина $\frac{p_0 - p}{p_0}$ представляет собой относительное пони-

жение упругости пара растворителя. Дробь $\frac{n}{N + n}$ называют моляр-

ной долей растворенного вещества. Применяя эти обозначения, формулу Рауля можно выразить так:

Относительное понижение упругости пара растворителя равно молярной доле растворенного вещества.

Понижение давления пара над раствором находится в количественной связи с осмотическим давлением этого раствора. Для того чтобы уяснить указанную связь, представим себе замкнутый сосуд (рис. 24) с полупроницаемой перепонкой m , не доходящей до верхней стенки. В левой части сосуда находится растворитель L , а в правой — раствор S . Площади поверхностей обеих жидкостей равны между собой. Воздух из сосуда выкачан. Температура всей системы одинакова и не изменяется во время опыта. Благодаря явлению осмоса уровень жидкости в правой части (раствор) будет стоять выше, чем в левой на величину h . Давление паров на уровне AB для обеих жидкостей должно быть одинаковым (иначе система не находилась бы в равновесии, причем имела бы место перегонка растворителя в ту или другую сторону). Из рисунка видно, что давление паров P над раствором равно давлению паров P_0 над растворителем, уменьшенному на вес столба паров высотой h . Так как последняя величина находится в прямой зависимости от осмотического давления раствора, то и уменьшение давления пара над раствором связано с величиной этого осмотического давления.

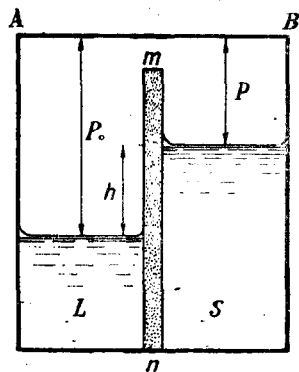


Рис. 24. Схема определения связи осмотического давления раствора с давлением насыщенного пара.

§ 4. Температура замерзания и кипения растворов. На рис. 25 представлено изменение давления пара чистого растворителя (кривая WW) и раствора (кривая SS) в зависимости от температуры. В согласии с законом Рауля вторая кривая расположена ниже первой (давление пара раствора при всех температурах лежит ниже давления пара чистого растворителя). На том же рисунке приведена кривая давления пара льда EA .

Всякая жидкость начинает замерзать при той температуре, при которой она будет иметь такое же давление пара, как и твердые кристаллы этой жидкости. Из рис. 25 видно, что в точке A давление пара чистой воды и льда равны между собой (в этой точке кривые WW и EA пересекаются). Точке A соответствует температура 0° . Эта температура и является точкой замерзания чистой воды.

Давление паров раствора при 0° ниже, чем у чистой воды (точка A'), причем оно не равно давлению льда при той же температуре (точка A). Лишь при некоторой температуре минус t , лежащей ниже нуля, давление паров раствора становится равным давлению паров льда при той же температуре. На чертеже — это точка B , представляющая собой место пересечения кривых SS и EA . Температура минус t и явится точкой замерзания данного раствора. Этим объясняется, почему растворы всегда замерзают

при более низкой температуре, чем чистый растворитель (этот факт хорошо известен из повседневного опыта). Понижение точки замерзания (в $^{\circ}\text{C}$) обозначается через Δt . Следовательно, Δt равно разности между температурами замерзания чистого растворителя и раствора.

Жидкость кипит при той температуре, при которой давление ее паров становится равным атмосферному давлению. Например, у чистой воды при нормальном атмосферном давлении (760 мм рт. ст.) это имеет место при температуре 100° (точка C на кривой WW). Давление паров над раствором при указанной температуре

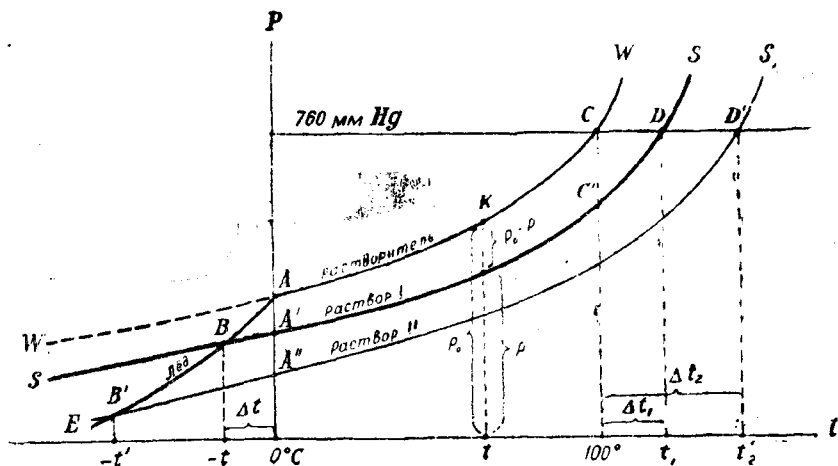


Рис. 25. Кривые давления насыщенного пара льда, воды и водных растворов двух различных концентраций.

(100°C) лежит ниже—в точке C' . Поэтому раствор при 100° кипеть не будет. Для того чтобы довести давление пара раствора до атмосферного давления, необходимо поднять температуру выше 100° , например до температуры t_1 (точка D на кривой SS). Температура t_1 и явится точкой кипения данного раствора, причем $t_1 > 100^{\circ}$. Этим объясняется тот известный факт, что растворы нелетучих веществ всегда закипают при температуре более высокой, чем чистый растворитель¹. Повышение точки кипения раствора (по сравнению с чистым растворителем) также обозначается через Δt .

Многочисленными опытами Рауль установил, что как понижение точки замерзания, так и повышение точки кипения раство-

¹ Это положение недействительно для растворов, содержащих летучие вещества. Например, растворы спирта в воде кипят при температуре более низкой, чем чистая вода. Рассматриваемые положения действительны для тех случаев, когда температура кипения растворенного вещества выше температуры кипения растворителя не менее чем на 150° .

ра пропорциональны концентрации его. Это следует и из рисунка. Чем выше концентрация раствора, тем ниже под кривой WW будет расположена кривая $B'S'$. Для того чтобы вызвать замерзание этого раствора, необходимо сильнее понизить температуру (точка B'). Соответственно, чтобы довести раствор до кипения, надо сильнее нагреть его (точка D'), причем, как это видно из чертежа, $\Delta t_2 > \Delta t_1$.

Данные по понижению температур замерзания и повышению температур кипения для сравнения перечисляют на растворы, содержащие на 1000 г растворителя 1 моль растворенного неэлектролита (это так называемый моляльный раствор).

Возьмем раствор, содержащий L г растворителя и m г растворенного неэлектролита. Обозначим найденное на опыте понижение точки замерзания этого раствора через Δt . Исходя из этих данных, сделаем следующий расчет:

m г неэлектролита, растворенные в L г воды, понижают температуру замерзания раствора на Δt

1 г неэлектролита в L г воды, как более слабый раствор, понизит температуру замерзания на $\frac{\Delta t}{m}$

M г неэлектролита (моль) на L г воды (более концентрированный раствор) понизят температуру замерзания раствора на $\frac{\Delta t}{m} M$

M г неэлектролита, растворенные в 1 г воды (вместо L г), давая еще более концентрированный раствор, понизили бы точку замерзания раствора еще сильнее, а именно на $\frac{\Delta t M}{m} L$

M г неэлектролита, растворенные в 1000 г воды, давая менее концентрированный раствор, чем в предыдущем случае, уже менее резко понизят точку замерзания раствора. Это понижение для данного случая равно $\frac{\Delta t M L}{m \cdot 1000}$

Вычисленную таким путем величину обозначают через K и называют криоскопической константой или моляльным понижением температуры замерзания раствора. Следовательно,

$$K = \frac{\Delta t M L}{1000 m} \quad (5-4)$$

Таким образом, криоскопическая константа показывает, насколько градусов раствор, состоящий из 1 моля неэлектролита и 1000 г растворителя, замерзает ниже, чем чистый растворитель¹.

Пример. Опытным путем найдено, что раствор, состоящий из 0,38 г сахара на 20 г воды замерзает на 0,1035° ниже, чем чистая вода. Вычислить криоскопическую константу. В этом примере $m=0,38$; $L=20$; $M=342$ ($C_{12}H_{22}O_{11}$); $\Delta t=0,1035$. Подставив эти данные в формулу (5—4), получаем

$$K = \frac{0,1035 \cdot 342 \cdot 20}{1000 \cdot 0,38} = 1,86.$$

Следовательно, криоскопическая константа воды равна 1,86. Такую же величину моляльного понижения температуры замерзания мы получили бы при изучении водных растворов и других неэлектролитов (глюкозы, мочевины, глицерина, ацетона и т. п.).

Моляльное понижение температуры замерзания для данного растворителя является величиной постоянной, не зависящей от природы растворенного неэлектролита.

В табл. 20 приведены криоскопические константы для некоторых растворителей.

Таблица 20

Криоскопические константы

Растворители		Криоскопическая константа K растворителя в °C
название	формула	
Вода	H_2O	1,86
Бензол	C_6H_6	5,1
Нафталин	$C_{10}H_8$	6,9
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	6,9
Уксусная кислота	CH_3COOH	3,9
Анилин	$C_6H_5NH_2$	5,87

Из опытных данных можно вычислить повышение температуры кипения, которое наблюдалось бы для раствора, содержащего на 1000 г растворителя 1 моль растворенного неэлектролита. Получаемую величину называют эбуллиоскопической константой или моляльным повышением температуры кипения. Обозначают ее буквой E . Рассуждая совершенно аналогично, как и при выводе формулы для криоскопической константы, получим следующую формулу:

¹ Допуская при этом, что для таких растворов еще сохраняется пропорциональность между концентрацией раствора и понижением температуры замерзания его.

$$E = \frac{\Delta tML}{1000m}, \quad (5-5)$$

где Δt — находимое опытным путем повышение точки кипения раствора, содержащего m г неэлектролита на L г растворителя.

Эбуллиоскопическая константа для воды найдена равной $0,516^\circ$. Этой величине будет равно повышение точки кипения всех водных растворов, содержащих на 1000 г растворителя 1 моль любого из неэлектролитов (сахара, глюкозы, мочевины и т. д.).

Моляльное повышение температуры кипения для данного растворителя является величиной постоянной, не зависящей от природы растворенного неэлектролита.

В табл. 21 приведены эбуллиоскопические константы некоторых растворителей.

Таблица 21

Эбуллиоскопические константы

Растворители		Эбуллиоскопическая константа E в $^\circ\text{C}$
название	формула	
Вода	H_2O	0,516
Эфир этиловый	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	2,0
Спирт этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,1
Серовуглерод	CS_2	2,3
Хлороформ	CHCl_3	3,88
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1,5
Бензол	C_6H_6	2,57
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	3,69

§ 5. Определение молекулярного веса вещества методами криоскопии и эбуллиоскопии. Если криоскопическая константа K данного растворителя известна, то, пользуясь формулой (5—4), можно находить опытным путем молекулярные веса растворенных веществ M :

$$M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta tL}. \quad (5-6)$$

Для указанной цели служит прибор следующего устройства (рис. 26). В широкий толстостенный стакан S , окруженный снаружи для термоизоляции войлоком или ватой, снабженный мешалкой M_1 , помещают охлаждающую смесь из снега (или толченого льда) и поваренной соли. В эту смесь через крышку стакана F опускают широкую пробирку B , в которую на пробке оставляют более узкую пробирку A , снабженную боковым тубусом K , служащим для введения навески испытуемого вещества. Пробирка A затыкается пробкой, через которую проходят термометр T и мешалка M_2 .

В описываемом опыте требуется знать не саму точку замерзания раствора, а лишь понижение последней (т. е. разность Δt между точками замерзания чистого растворителя и испытуемого раствора). Для этого сконструирован особый дифференциальный термометр, позволяющий измерять разность температур с точностью до тысячных долей градуса. Дифференциальный термометр снабжен шкалой, разделенной всего лишь на 5—6 градусов, причем расстояние между отдельными градусами весьма значительно. Это дает возможность разделить каждый градус на сотые доли. Пользуясь лупой и оценивая тысячные доли на глаз, можно по термометру

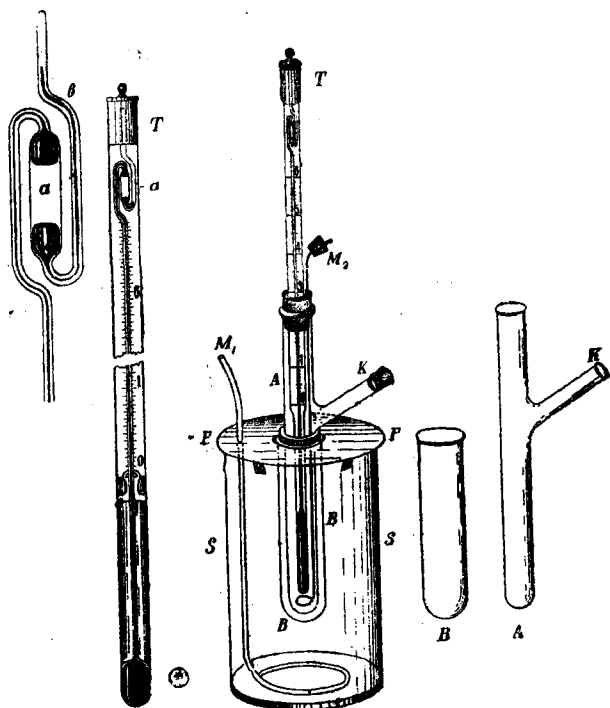


Рис. 26. Прибор для криоскопических измерений (слева — дифференциальный термометр Бакмана).

производить отсчет с точностью до $0,002^{\circ}\text{C}$. В верхней части капилляр термометра снабжен специальным резервуарчиком *a*, содержащим некоторое количество ртути. Наличие такого резервуарчика позволяет установить термометр должным образом. Если в начале опыта ртуть стоит слишком высоко, то часть ее переводят в резервуарчик и тем самым укорачивают столб ртути в капилляре. Если же, наоборот, ртуть в капилляре стоит слишком низко, то часть ртути из резервуарчика переводят в капилляр. Преимущество дифференциального термометра состоит в том, что он, благодаря описанному устройству, может применяться для измерения разности температур как при замерзании, так и при кипении различных жидкостей и растворов.

Приступая к определению молекулярного веса растворенного вещества криоскопическим методом, сначала надлежащим образом устанавливают термометр. Затем наполняют стакан *S* охлаждающей смесью, следя, чтобы температура этой смеси была градуса на 4 ниже температуры замерзания рас-

гнорителя (температура охлаждающей смеси измеряется обычным термометром). В пробирку *A* отвешивают определенное количество чистого растворителя, вставляют в нее термометр *T* и мешалку *M*₂. После этого пробирку *A* вставляют в более широкую пробирку *B*, погруженную в охлаждающую смесь (пробирка *B* служит воздушной оболочкой и обеспечивает более постепенное и равномерное охлаждение жидкости в пробирке *A*). Постоянно помешивая содержимое пробирки *A* мешалкой *M*₂, следят по термометру за понижением температуры жидкости и отмечают точку замерзания ее *t*₁ (точка замерзания чистого растворителя). После этого (по расплавлении кристалликов, образовавшихся при замерзании растворителя) через боковую трубку *K* в пробирку *A* вводят навеску исследуемого вещества, которая при помощи мешалки *M*₂ переводится в раствор. Теперь опыт повторяют с раствором и определяют аналогично тому, как описано выше, точку замерзания раствора *t*₂. Разность *t*₁—*t*₂ представляет собой искомое понижение точки замерзания (депрессию) Δt .

Пример. Навеска растворителя (воды) . $L = 25 \text{ г}$
 Навеска сахара . $m = 0,17 \text{ г}$
 Понижение точки замерзания раствора
 (найденно опытным путем) $\Delta t = 0,037^\circ$
 Криоскопическая константа для воды
 (берется из таблиц) $K = 1,86$

Подставляя эти данные в формулу (5—6), получаем

$$M = 1,86 \cdot \frac{0,17 \cdot 1000}{0,037 \cdot 25} = 342.$$

Исходя из формулы (5—5), можно вычислить молекулярный вес, основываясь на эбуллиоскопической константе *E*:

$$M = E \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta t \cdot L}. \quad (5-7)$$

Пользуясь этой формулой, определяют молекулярный вес растворенных веществ по повышению точки кипения раствора.

§ 6. Влияние диссоциации и ассоциации молекул растворенного вещества на осмотические свойства растворов. Законы Вант-Гоффа и Рауля выведены для разбавленных растворов неэлектролитов. При изучении растворов электролитов (кислот, щелочей и солей) обнаружилось, что они имеют более высокое осмотическое давление, чем это следует по закону Вант-Гоффа для неэлектролитов. Это отражается и на других свойствах растворов, связанных с их частичной концентрацией: растворы электролитов замерзают при температурах более низких и кипят при температурах более высоких, чем одинаковые с ними по молярной концентрации растворы неэлектролитов. Для характеристики подобных отступлений Вант-Гофф ввел особый коэффициент *i*, названный изотоническим. Указанный коэффициент равен отношению осмотического давления $\pi_{оп}$, измеренного на опыте, к тому осмотическому давлению, какое проявлял бы раствор неэлектролита той же молярной концентрации и которое можно вычислить по формуле (5—2) Вант-Гоффа ($\pi_{выч}$), т. е.

$$i = \frac{\pi_{оп}}{\pi_{выч}} \quad (5-8)$$

Для растворов неэлектролитов $i=1$, а для электролитов i всегда больше единицы.

Значения коэффициента i для растворов электролитов постепенно возрастают по мере уменьшения концентрации их. В каче-

стве примера приведем данные для растворов хлористого калия (табл. 22).

Таблица 22
Изменение коэффициента Вант-Гоффа i с изменением концентрации раствора KCl

Моляльная концентрация KCl	Коэффициент i
1,0	1,76
0,1	1,86
0,01	1,94
0,001	1,98
0,0001	1,99

В слабых растворах бинарных электролитов (например, KCl, NaCl и т. д.) осмотическое давление становится почти в два раза больше ожидаемого на основании закона Вант-Гоффа. Так как размер осмотического давления зависит только от количества частиц, находящихся в растворе, но не от природы их, то отсюда вытекает,

что в растворах электролитов, имеет место диссоциация молекул, которая, например, для KCl протекает по уравнению $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$. По мере разбавления раствора диссоциация постепенно увеличивается, и величина коэффициента i соответственно возрастает. Степень электролитической диссоциации α показывает, какая доля x молекул электролита находится в растворе в диссоциированном состоянии от общего количества молекул n растворенного электролита

$$\alpha = \frac{x}{n} \text{ или } \alpha = \frac{x}{n} \cdot 100\% \quad (5-9)$$

α может быть выражена и в грамм-молекулярных количествах. В этом случае: x —равновесное число молей электролита, находящееся в растворе в виде свободных гидратированных ионов, и n —общее число молей электролита, содержащееся в растворе как в диссоциированном, так и в недиссоциированном состоянии¹.

В растворах различных электролитов $0 < \alpha \leq 1$.

Общее число частиц (молекул и ионов вместе) в единице объема раствора электролита больше, чем молекул в таком же объеме эквимолекулярного раствора неэлектролита. Это влияет на количественное выражение тех свойств растворов, которые зави-

¹ С точки зрения современной теории электролитической диссоциации сильные электролиты всегда диссоциированы полностью ($\alpha=1$). Находямая опытным путем величина α должна рассматриваться, как кажущаяся степень диссоциации. Для слабых электролитов остается в силе трактовка, приведенная выше.

сят от частичной концентрации их. При этом

$$\frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta t'_{\text{замерз}}}{\Delta t_{\text{замерз}}} = \frac{\Delta t'_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = i, \quad (5-10)$$

где: i — изотонический коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа, величина которого зависит от числа частиц, находящихся в единице объема раствора; π' , $\Delta p'$, $\Delta t'_{\text{замерз}}$ и $\Delta t'_{\text{кип}}$ — соответственно — осмотическое давление, понижение давления пара, понижение точки замерзания и повышение точки кипения раствора электролита, а π , Δp , $\Delta t_{\text{замерз}}$ и $\Delta t_{\text{кип}}$ — аналогичные величины для эквимолекулярного раствора неэлектролита.

Из соотношения (5—10), в частности, имеем:

а) для осмотического давления раствора электролита

$$\pi_{\text{он}} = \pi' = i \cdot \pi = iCRT; \quad (5-11)$$

б) для понижения точки замерзания раствора электролита:

$$\Delta t'_{\text{замерз}} = i \cdot \Delta t_{\text{замерз}} = i \cdot \frac{K \cdot m \cdot 1000}{ML}. \quad (5-12)$$

Для повышения точки кипения раствора электролита выражение $\Delta t_{\text{кип}}$ вполне аналогично формуле (5—12).

Между изотоническим коэффициентом i , степенью диссоциации α и числом ионов k , на которое распадается молекула данного электролита при ее диссоциации в растворе, существуют следующие соотношения:

$$i = 1 + \alpha(k - 1); \quad (5-13)$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}. \quad (5-14)$$

Эти соотношения позволяют вычислять степень ионизации электролита на основании данных, получаемых опытным путем (методами осмометрии, криоскопии и т. д.).

Как уже отмечалось, величины в формуле (5—10) пропорциональны частичной концентрации раствора. Это и позволяет вывести приведенные выше формулы, связывающие изотонический коэффициент и степень диссоциации электролита.

Пусть степень ионизации некоторого электролита равна α , причем каждая его молекула, диссоциируя в водном растворе, образует k свободных ионов. В этом случае имеем:

Общее число молекул электролита, взятого для растворения	n
Равновесное число молекул электролита, распавшееся на ионы	αn
Число свободных ионов в растворе	$k \alpha n$
Равновесное число молекул электролита, не распавшихся на ионы	$n - \alpha n$
Общее число частиц в растворе (молекул и ионов вместе)	

$$\underbrace{n - \alpha n}_{\text{молекулы}} + \underbrace{k \alpha n}_{\text{ионы}} = n(1 - \alpha + k \alpha).$$

Изотонический коэффициент i равен отношению общего числа частиц (молекул и ионов), находящихся в единице объема раствора электролита, к числу взятых для растворения молекул

$$i = \frac{n(1 - \alpha + k\alpha)}{n} = 1 - \alpha + k\alpha = 1 + \alpha(k - 1).$$

Из последнего выражения и получаем

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}.$$

Известны случаи, когда наблюдаемое осмотическое давление оказывается ниже теоретического. В этом случае $i < 1$. Молекулярный вес растворенного вещества, определяемый криоскопически (или эбуллиоскопически), оказывается больше теоретического. Это говорит о том, что при растворении подобных веществ происходит ассоциация (соединение) молекул растворенного вещества в более крупные частицы. Известно довольно много случаев ассоциации молекул растворенного вещества. Например, бензойная кислота C_6H_5COOH , метиловый и этиловый спирты (CH_3OH и C_2H_5OH) в бензольном растворе при определении молекулярного веса дают величины примерно в два раза большие, чем можно было бы ожидать на основании их химических формул. Отсюда следует, что молекулы указанных веществ в бензольном растворе ассоциируются по 2 в одну частицу¹.

Когда были установлены случаи аномально высоких или аномально низких значений осмотических давлений растворов некоторых веществ, эти явления первоначально были рассмотрены, как отступления от закона Вант-Гоффа. Однако, учитывая явления диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества, необходимо признать, что указанные отступления от закона Вант-Гоффа лишь кажущиеся. Этот закон свою основную сущность (зависимость осмотического давления от частичной концентрации растворенного вещества) сохраняет в равной степени как для неэлектролитов, так и для электролитов в разбавленных водных растворах и в других средах.

¹ В водном растворе молекулы C_6H_5COOH не ассоциируют (находятся в виде одиночных молекул).

Глава VI

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТЕРМОДИНАМИКЕ

§ 1. Предмет термодинамики¹. Термодинамика представляет собой науку, изучающую связь между тепловой и другими видами энергии. В узком смысле—это учение о взаимной связи теплоты и работы. В более широкой трактовке термодинамика охватывает все виды энергии и их взаимные превращения, почему ее иногда называют также энергетикой. Однако необходимо отметить, что теплота также играет первенствующую роль в энергетике процессов, протекающих в физических и химических системах. И действительно, на практике в большинстве случаев мы имеем дело с процессами, прямо или косвенно связанными с тепловыми явлениями.

Термодинамика, как наука, возникла в первой половине прошлого столетия и развилась на почве изучения тепловых процессов и работы паровых машин. В настоящее время эта наука охватывает огромную область физических и химических явлений, сопровождающихся энергетическими процессами. Термодинамика входит в основу обширной тепловой техники (техническая термодинамика и теплотехника). Сюда, в частности, относится изучение процессов в тепловых машинах, играющих огромную роль в современной промышленности. Применение термодинамики к химическим процессам составляет предмет химической термодинамики. Последняя разрабатывает методы исследования указанных процессов и дает основу для их понимания и регулирования.

Термодинамика основывается на огромном фактическом материале, накопленном в самых разнообразных областях. Подвергая этот материал математической обработке, термодинамика дает законы, устанавливающие количественные соотношения между различными видами энергии, обосновывает возможность или невозможность того или иного процесса и указывает направление его.

¹ Термин «термодинамика» происходит от двух греческих слов: термос—теплота и динамикос—силовой.

§ 2. Закон сохранения энергии. Результаты, полученные при изучении взаимных превращений тепловой и механической форм энергии, дальнейшими исследованиями были распространены вообще на все виды энергии. Таким образом был установлен всеобщий принцип эквивалентности различных форм энергии.

Все виды энергии переходят друг в друга в строго определенных соотношениях.

В случае исчезновения в том или ином процессе некоторого количества энергии одного вида непременно появляется энергия какого-либо другого вида и притом всегда в строго эквивалентном количестве. Эквиваленты различных видов энергии приведены в табл. 23.

Таблица позволяет пересчитывать данное количество энергии в любые другие виды ее. Например, для пересчета 200 кал в литр-атмосферы находим в таблице место пересечения горизонтальной строки, озаглавленной «1 калория» с вертикальным столбцом, озаглавленным «л-атмосферы». Число, стоящее в найденной клетке ($4,129 \cdot 10^{-2}$), обозначает, что каждая малая калория эквивалентна $4,129 \cdot 10^{-2} = 0,04129$ л-атм. Отсюда $200 \text{ кал} = 0,04129 \cdot 200 = 8,258$ л-атм.

В той же таблице (последняя строка) даны значения газовой константы R для 1 моля газа, отнесенные к 1° и выраженные в различных единицах энергии.

На основе большого фактического и теоретического материала закон сохранения энергии может быть сформулирован следующим образом.

Во всех явлениях природы энергия не может исчезнуть бесследно или возникнуть из ничего. Энергия может только превращаться из одной формы в другую, притом лишь в строго эквивалентных соотношениях.

Этот закон впервые в общей форме был высказан М. В. Ломоносовым (1748), затем нашел свое развитие в трудах других ученых в особенности в трудах Джоуля и Майера.

Закон сохранения энергии не знает ни одного исключения и наравне с законом сохранения материи является всеобщим законом природы.

§ 3. Внутренняя энергия системы. Под системой в термодинамике подразумевается одно тело или совокупность тел, обособленных от окружающего пространства, причем заметный обмен веществ между системой и окружающей средой не должен иметь места. Общая масса системы при всех протекающих в ней процессах остается постоянной. Взаимодействие подобной системы с окружающей средой ограничивается только тепловым обменом и передачей работы.

Если термодинамическая система не участвует в обмене энергии с окружающей средой (т. е. не получает никакой энергии извне и не отдает ее окружающей среде), то такая система называется *изолированной*. На практике очень трудно осуществ-

Соотношение между единицами энергии или работы

Единицы измерения	эрг	дж	кал	вт-ч	кГм	л-атм	Электрон-вольт \times число Авогадро
1 эрг	1	10^{-7}	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$2,78 \cdot 10^{-11}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$0,987 \cdot 10^{-9}$	$1,036 \cdot 10^{-2}$
1 дж	10^7	1	0,239	$2,78 \cdot 10^{-4}$	0,102	$0,987 \cdot 10^{-2}$	$1,036 \cdot 10^{-5}$
1 кал	$4,184 \cdot 10^7$	4,1840	1	$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,427	$4,129 \cdot 10^{-2}$	$4,335 \cdot 10^{-5}$
1 вт-ч	$3,6 \cdot 10^{10}$	$3,6 \cdot 10^3$	860	1	367	35,6	$3,728 \cdot 10^{-2}$
1 кГм	$9,81 \cdot 10^7$	9,81	2,344	$2,72 \cdot 10^{-3}$	1	$9,68 \cdot 10^{-2}$	$1,016 \cdot 10^{-1}$
1 л-атм	$1,013 \cdot 10^9$	101,3	24,2	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	1	$1,05 \cdot 10^{-3}$
1 электрон-вольт \times число Авогадро	$9,65 \cdot 10^{11}$	96500	23068,09	26,827	9,843	952,4	1
Газовая постоянная R (на 1 моль на 1 °C)	$8,315 \cdot 10^7$	8,315	1,987	$2,309 \cdot 10^{-3}$	0,8476	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$8,65 \cdot 10^{-5}$

вить вполне изолированную систему. В большей или меньшей степени к ним приближаются системы, помещенные в сосуды с хорошей термоизоляцией (например, в сосуд Дьюара). Приближенно изолированные системы получаем, когда тот или иной процесс протекает очень быстро (например, взрыв пороха в ружейном патроне). В подобных случаях энергия, отдаваемая системой или получаемая ею извне во время протекания процесса ничтожно мала по сравнению с теми изменениями энергии, которые происходят внутри системы.

Термодинамическая система (отдельное тело или совокупность тел) обладает определенным запасом энергии. Например, выпущенный из артиллерийского орудия снаряд обладает значительной кинетической энергией. Кроме того, во взрывчатом веществе переносимом снарядом, заключается определенный запас потенциальной химической энергии. Полный запас энергии системы носит название внутренней энергии и обозначается через U .

Вся внутренняя энергия системы складывается из внутриатомной энергии веществ, составляющих систему, суммы энергий движения частиц (молекул, атомов, ионов), потенциальной механической энергии (сжатый газ, поднятый груз и т. п.), потенциальной химической энергии (выделяемой при химических реакциях) и т. д.

Мы можем достаточно точно определить изменения в содержании внутренней энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое по количеству энергии, отдаваемой системой окружающей среде или воспринимаемой ею.

Если перед нами изолированная система, то все энергетические процессы, протекающие в ней, ограничены рамками самой системы. Исчезновение в результате того или иного физического или химического процесса некоторого количества энергии одного вида будет непременно сопровождаться возникновением в недрах той же системы эквивалентного количества энергии какого-нибудь другого вида.

Условимся исчезающие в данной системе количества одних видов энергии считать величиной отрицательной, а количества появляющихся в той же системе взамен них других видов энергии — положительной. Согласно закону сохранения энергии алгебраическая сумма изменений количеств всех видов энергии в данной изолированной системе равна нулю

$$\Delta U = 0, \quad (6-)$$

где ΔU — обозначает изменение внутренней энергии системы.

Можно дать следующие формулировки закона сохранения энергии применительно к термодинамическим системам.

1. При любых физических или химических процессах, протекающих в изолированной системе, суммарное изменение внутренней энергии системы равно нулю (6—1).

2. В изолированной системе сумма всех видов энергии представляет собой величину постоянную, не изменяющуюся в результате любого взаимодействия тел, составляющих данную систему:

$$\Sigma E = U = \text{const.} \quad (6-2)$$

Здесь Σ —знак суммирования, распространяющийся на все виды энергии, заключающиеся в данной изолированной системе.

В обеих приведенных формулах все виды энергии выражены в одних и тех же единицах.

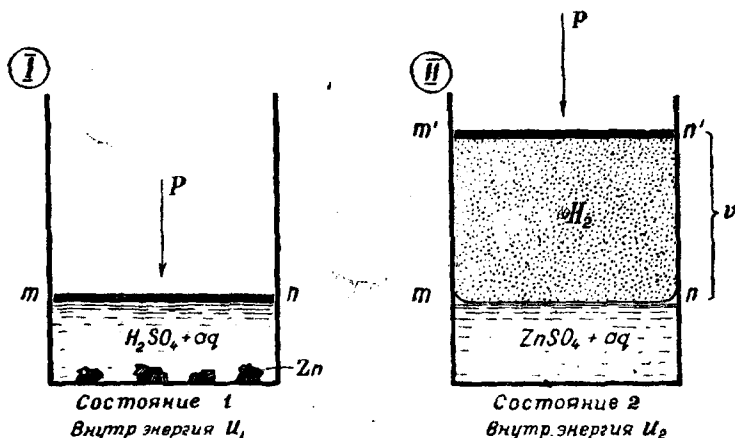
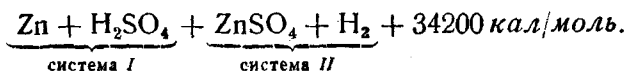


Рис. 27. Изменение состояния системы в результате химического процесса.

§ 4. Первое начало термодинамики. Термодинамика не занимается изучением отдельных слагаемых, из которых составляется внутренняя энергия системы, а изучает изменение содержания всей этой энергии в целом в результате того или иного процесса. физического или химического.

Рассмотрим в качестве примера реакцию взаимодействия металлического цинка с серной кислотой. Представим себе, что реакция протекает в цилиндрическом сосуде, снабженном невесомым поршнем mn , закрывающим реакционную смесь герметически (газонепроницаемо) и в то же время способным двигаться вдоль оси цилиндра без трения (рис. 27, I). Пусть давление на поршень P равно атмосферному и реакция протекает при комнатной температуре ($t=20^\circ C$).

Реакция взаимодействия цинка с серной кислотой экзотермическая



Кроме указанного тепла экзотермической реакции (34 200 кал/моль), измеряемого при помощи калориметра, система *I* затрачивает энергию на работу, производимую 1 молем H_2 (в процессе образования газа) против давления *P* (поднятие поршня *тп*, рис. 27, II). Эту работу можно вычислить по формуле $pV=RT^*$. В калориях она равна ($R=1,986$; $T=20+273=293$):

$$pV = 1,986 \cdot 293 = 582 \text{ кал.}$$

Следовательно, внутренняя энергия системы *I* при переходе в систему *II* уменьшается на $34\,200 + 582 = 34\,782$ кал.

Обозначим через U_1 внутреннюю энергию системы в каком-либо состоянии *I*, U_2 — внутреннюю энергию системы в состоянии *2* и через ΔU — количество энергии (тепловой, механической, электрической и т. д.), выделяемое или поглощаемое системой при переходе ее из состояния *I* в состояние *2*, в расчете на 1 моль (в нашем примере $\Delta U = 34\,782$ кал/моль).

Если при переходе системы из состояния *I* в состояние *2* имеет место выделение некоторого количества энергии ΔU , то, согласно закону сохранения энергии, на ту же величину должна уменьшиться внутренняя энергия системы *I*, т. е.

$$\Delta U = U_1 - U_2. \quad (6-3)$$

При этом величина ΔU не зависит от пути, по которому шел процесс, т. е. от того, каким образом система *I* перешла в систему *II* (безразлично, шел ли процесс в одну фазу или же через несколько промежуточных фаз). При любом процессе ΔU зависит только от начального и конечного состояния системы. Этот вывод был сделан русским ученым Гессом (1840 г.) и является непосредственным следствием закона сохранения энергии. Он имеет большое значение для термохимии (см. следующую главу).

Обозначим тепло, выделяемое системой (например, в результате протекающей в ней химической реакции) через *Q* и работу, совершаемую системой, через *W* (то и другое — в одних и тех же единицах, например тепловых). Тогда на основании рассмотренного выше примера взаимодействия цинка с серной кислотой можем записать

$$\Delta U = Q + W, \quad (6-4)$$

т. е. убыль внутренней энергии системы равна сумме выделенной ею теплоты и совершенной ею работы.

Теперь рассмотрим случай, когда изолированная система получает определенное количество энергии (в частности теплоты)

* Работа изобарического расширения вычисляется по формуле $W=p\Delta V$, т. е. $W=p(V_2-V_1)$. В данном случае $V_1=0$ и $V_2=V$. Тогда $W=pV$. Но, согласно уравнению Клапейрона—Менделеева $pV=RT$. Следовательно, для изобарического процесса $W=RT$.

изание. Например, некоторая масса газа нагревается в замкнутом сосуде, снабженном подвижным поршнем mn (рис. 28). Количество теплоты, полученное системой, обозначим через Q . Часть ее система может затратить на внешнюю работу W (например, это может быть работа поднятия поршня, совершаемая нагреваемым газом при своем расширении на некоторый объем ΔV). Избыток энергии Q , не пошедший на внешнюю работу W , воспринимается системой и идет на увеличение ее внутренней энергии ΔU . Последнее в различных системах может конкретно выражаться повышением температуры, а также изменением агрегатного состояния, или же переходом твердого тела из одной кристаллической структуры в другую и т. д. Из сказанного можно сделать следующий вывод.

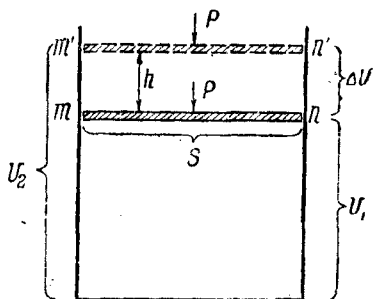


Рис. 28. Схематическое изображение изменения объемной энергии системы.

Увеличение внутренней энергии системы равно сообщенному системе теплу, за вычетом произведенной системой внешней работы

$$\Delta U = Q - W. \quad (6-5)$$

Откуда получаем

$$Q = \Delta U + W. \quad (6-6)$$

Подведенное к системе тепло Q идет на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение внешней работы W .

Приведенная формулировка представляет собой выражение первого начала термодинамики, а формула (6-6) — его аналитическое (математическое) выражение.

Мы видим, что первое начало на основе закона сохранения энергии устанавливает связь между изменениями внутренней энергии системы, тепловой энергией и работой, совершаемой системой в данном рассматриваемом процессе (физическом, химическом и т. п.).

Если изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало, то уравнение (6-6) первого начала термодинамики записывается в следующей форме:

$$dQ = dU + dW, \quad (6-7)$$

где: dQ — бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой, dU — бесконечно малое приращение внутренней энергии системы и dW — бесконечно малая

работа (элементарная работа), совершаемая системой в том же процессе¹.

§ 5. Второе начало термодинамики. Присматриваясь к естественным процессам, замечаем определенную направленность в их протекании: вода падает с высоты, теплота сама собой переходит с горячего тела на холодное и т. д. Все процессы в указанном направлении протекают самопроизвольно, но в обратном направлении они сами собой не протекают. Так, никто не может себе представить, что вода без применения внешней энергии вдруг потечет снизу вверх, или, что тепло начнет переходить с холодного тела на горячее, еще более нагревая его, хотя эти явления в принципе и не противоречили бы закону сохранения энергии.

Первое начало само по себе еще не дает никаких указаний относительно того, в каком направлении и при каких условиях может совершаться переход энергии с одного тела на другое. Эти вопросы разрешаются вторым началом термодинамики, одним из основных положений которого является следующее.

Теплота не может самопроизвольно переходить от холодного к более теплomu телу, какие бы промежуточные процессы или превращения энергии при этом ни происходили.

Для того чтобы дать общую формулировку второго начала, ознакомимся с понятием интенсивности или напряженности энергии (энергетического потенциала). Мы знаем, что потенциал электрической энергии выражается в вольтах. Температура тела может рассматриваться как показатель, выражающий напряженность тепловой энергии, как бы тепловой потенциал. В силовом поле земли то из двух тел равной массы, которое находится по вертикали выше другого, обладает более высоким потенциалом механической энергии (напряженность потенциальной энергии) и т. д. При этом направление перехода энергии определяется только степенью напряженности энергии (энергетического потенциала), а не общим запасом энергии данного вида или массами взаимодействующих систем. Например, в ведро воды опускают раскаленную булавочную головку. Теплота будет переходить от головки в воду, хотя последняя содержит калорий в тысячи раз больше, чем булавочная головка, причем и теплоемкость металла меньше, чем воды. Мы видим, что теплота сама собой переходит от булавки к воде, т. е. оттуда, где в сумме ее меньше, туда, где ее количество больше. Таким образом, система с малым общим запасом энергии, но находящаяся в состоянии высокого ее напряжения, передает часть своей энергии другому

¹ Запись dQ не следует рассматривать, как произведение d на Q . Буквой d заменяют слова «бесконечно малое приращение». То же следует иметь в виду и в отношении dU и dW . Заметим также, что в высшей математике знаком d обозначают дифференциал. Однако приводимая здесь величина dQ не является полным дифференциалом (это — величина бесконечно малая, но не дифференциал).

телу, обладающему иногда громадным запасом энергии того же вида, но более низкого напряжения (потенциала).

Самопроизвольно протекающая передача энергии от одного тела к другому продолжается до тех пор, пока напряженность энергии во взаимодействующих телах станет одинаковой, т. е. происходит выравнивание температур, электрических потенциалов и т. п. После этого наступает так называемое **термодинамическое равновесие**, и процесс перемещения энергии прекращается. Состояние термодинамического равновесия может сохраняться неизменным как угодно долго—до тех пор, пока не изменятся внешние условия.

На основании изложенного можно сделать следующее обобщение.

Энергия самопроизвольно перемещается от системы с более высоким к системе с более низким потенциалом энергии того же вида, пока не наступит термодинамическое равновесие.

Необходимо отметить, что в рассматриваемом вопросе речь идет о среднестатистических «макроскопических» понятиях. В то же время всякое тело, строго говоря, никогда не имеет одну и ту же температуру во всех точках своей массы: в отдельных микроскопически малых участках этого тела (в его микрообъемах) в каждый данный момент может быть своя температура, более или менее отличающаяся от средней температуры всего тела. Таким образом, когда мы говорим о той или иной температуре тела, то мы под этим подразумеваем, что указанная температура остается достаточно длительный промежуток времени постоянной в среднем. На самом же деле, вследствие извечности движения материи (в данном случае молекулярного движения), равновесие все время нарушается, температура в микрообъемах все время изменяется и во времени и в пространстве. Такое явление называется флюктуацией температуры¹. Эти вопросы изучаются в курсах статистической термодинамики и выходят за пределы данной книги.

§ 6. Свободная и связанная энергия. Согласно второму началу термодинамики внутренняя энергия системы U не может быть целиком превращена в работу. В связи с этим внутреннюю энергию можно рассматривать как сумму двух слагаемых — свободной и связанной энергии

$$U = F + G. \quad (6-8)$$

Свободная энергия F представляет собой ту часть общего запаса внутренней энергии, которая может быть целиком превращена в работу (это часть внутренней энергии, которая может быть использована в технике).

Связанная энергия G , в свою очередь, представляет собой остальную часть внутренней энергии системы. Связанная энергия не может быть превращена в работу. Она способна переходить только в тепловую энергию, в виде которой рассеивается.

Свободная энергия заключается в системе в виде потенциальной энергии. Она убывает по мере совершения системой работы.

¹ Флюктуацией вообще называется отклонение некоторой величины от своего среднего значения (о флюктуациях подробнее см. стр. 276).

Так, например, более разреженный газ при той же температуре и той же внутренней энергии содержит меньше свободной энергии и больше связанной, чем сжатый газ. Это вполне понятно, так как во втором случае мы можем получить работы больше, чем в первом.

§ 7. Принцип минимума свободной энергии. В представленной самой себе изолированной системе могут возникать и самопроизвольно протекать только такие процессы (физические и химические), при которых свободная энергия системы уменьшается. Это находится в соответствии со вторым началом термодинамики. Когда в результате этих процессов свободная энергия достигает наименьшего возможного при данных условиях значения, тогда система переходит в состояние термодинамического равновесия. Последнее может существовать как угодно долго — до тех пор, пока внешние условия (температура, давление и т.п.) остаются прежними. Малейшее изменение условий тотчас же смещает равновесие. В системе немедленно возникают процессы, приводящие свободную энергию к уровню, являющемуся минимальным при данных новых условиях существования системы. Таким образом, *состояние системы, соответствующее минимуму свободной энергии, является состоянием устойчивого равновесия при данных условиях.*

Условия устойчивого термодинамического равновесия могут быть записаны следующим образом:

$$F = \text{минимум} \text{ и } \Delta F = 0 \text{ (при } T = \text{const}).$$

На основании изложенного можно сформулировать следующий принцип минимума свободной энергии.

В изолированной системе самопроизвольно протекают только процессы, направленные в сторону понижения свободной энергии системы.

Приведенный принцип имеет большое значение для физической химии. Он дает руководящие указания при решении вопроса о направлении возможных процессов в данной системе и определяет условия равновесия системы. Он говорит также о том, что наиболее вероятное состояние любой термодинамической системы соответствует минимуму свободной энергии в ней.

Из принципа минимума свободной энергии вытекает, что всякая химическая реакция может протекать необратимо только в направлении, отвечающем уменьшению свободной энергии, а химическое равновесие отвечает минимуму последней. Точно такое же положение существует, в частности, и в отношении хода реакций образования сложных веществ, или, наоборот, распада их на соответствующие простые вещества (та или другая реакция точно так же предопределяется уменьшением содержания свободной энергии, причем это уменьшение должно быть максимальным).

§ 8. Максимальная работа как мера химического сродства. Разнообразные реакции, протекающие между веществами, говорят о существовании определенных сил, обуславливающих химические процессы. Способность веществ химически взаимодействовать между собой с образованием качественно новых соединений носит название химического сродства. Природа сил химического сродства получила в настоящее время освещение с точки зрения теории строения атома.

Наряду с проблемой природы сил химического сродства длительно разрешался вопрос и о методах количественного определения его. По данным Бертло (1875), о величине химического сродства можно судить по положительному тепловому эффекту реакции.

Принцип Бертло оправдался для необратимых экзотермических реакций, однако оказался неприменимым для эндотермических реакций (протекающих с поглощением тепла). В этом случае, согласно Бертло, сродство должно быть отрицательным, и никакая реакция не должна иметь места. Однако получаемые путем эндотермических реакций вещества образуются и реально существуют. Это говорит о том, что тепловой эффект реакции в общем не может служить мерой химического сродства.

Вант-Гофф (1888), рассматривая химическую систему как термодинамическую, подошел к вопросу о количественном изменении сродства с точки зрения изменения свободной энергии системы. И действительно, с одной стороны, направление самопроизвольно протекающих химических процессов определяется действием сил химического сродства, с другой стороны, нам известно, что любой самопроизвольный процесс (в том числе и химический) идет в направлении, при котором система совершает (отдает) наибольшее количество работы соответственно принципу максимальной убыли свободной энергии.

Сопоставляя оба указанных обстоятельства, вполне логично прийти к такому выводу: чем больше сродство, тем энергичнее протекает химический процесс, тем сильнее убыль внутренней энергии системы и тем больше работы отдаст эта система в процессе химической реакции. Вант-Гофф (1888) показал, что, пользуясь представлениями о свободной энергии, можно измерить химическое сродство в механических или тепловых единицах. Следовательно, согласно Вант-Гоффу,

максимальная работа химической системы, равная убыли ее свободной энергии, является мерой химического сродства.

Если обозначить химическое сродство (в механических или тепловых единицах) через A , то

$$F_1 - F_2 = A = W, \quad (6-9)$$

где: F_1 и F_2 — свободная энергия химической системы в начальном и конечном состояниях ее, W — работа процесса.

Формула показывает, что работа W равна работе сил химического сродства и поэтому она и может служить для измерения последней¹.

Максимальная работа, как мера химического сродства, не зависит от пути, по которому течет реакция, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы. Случайные условия, влияющие на ход реакции, также не сказываются на величине сродства.

Знание сродства какой-либо реакции, т. е. знание максимальной работы W , которую может дать процесс, позволяет определять направление хода химической реакции. Если $W > 0$, т. е. если сродство положительно, то реакция пойдет в прямом направлении; если $W < 0$, то реакция пойдет в обратном направлении. Если же $W = 0$, то одностороннего химического процесса наблюдаться не будет: система останется в равновесном состоянии.

¹ Здесь имеется в виду так называемая максимальная полезная работа химической реакции. Под последней подразумевается максимальная работа химического процесса за вычетом работы расширения. Очевидно, что при $V = \text{const}$ максимальная полезная работа химической реакции равна максимальной полной работе системы (при неизменной температуре) в гомогенной среде. Это вместе с тем и мера химического сродства данной реакции.

ТЕРМОХИМИЯ

§ 1. Тепловые эффекты. Химические изменения в системе сопровождаются выделением или поглощением тепла. То же происходит при изменении внутренней структуры составных частей системы: при растворении, изменении агрегатного состояния, переходе простого вещества из одной аллотропной формы в другую и т. д.

Количество тепла, выделяемое или поглощаемое при химической реакции, т. е. тепловой эффект реакции, может быть точно измерен. Опытным путем он определяется в калориметрах, описание которых дается в курсе физики.

Тепловой эффект химической реакции относят к молю реагирующего вещества и обычно выражают в килокалориях (*ккал*)¹. Это дает возможность вводить тепловой эффект с соответствующим знаком в химическое уравнение реакции, например,

- 1) экзотермическая реакция: $C + O_2 = CO_2 + 97,6 \text{ ккал}$;
- 2) эндотермическая реакция: $C + S_2 = CS_2 - 19,6 \text{ ккал}$.

Первое из этих уравнений показывает, что при полном окислении 12 г углерода (взятого в виде аморфного угля) выделяется 97,6 ккал теплоты, а второе говорит о том, что для соединения такого же количества углерода с серой надо затратить 19,6 ккал.

Уравнения, в которых наряду с исходными веществами и продуктами реакции указан также тепловой эффект, называются **термохимическими**.

Отдел химии, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, называется **термохимией**. Термохимия охватывает также тепловые эффекты растворения, аллотропных превращений и т. п.

Одним из основоположников термохимии является русский ученый Г. Гесс. Классические работы в этой области выполнены французским ученым М. Бертло и русским ученым В. Ф. Лугиным.

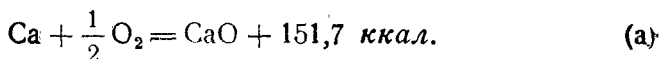
¹ В технике тепловые эффекты иногда относят к 1 кг вещества, а в случае газов — к 1 м³ его.

§ 2. Основные термохимические законы. Важнейшими положениями термохимии являются закон Лавуазье — Лапласа и закон Гесса.

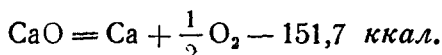
Закон Лавуазье—Лапласа гласит:

Теплота разложения данного химического соединения на простые вещества численно равна теплоте образования этого соединения из соответствующих простых веществ, но имеет противоположный знак.

Например, теплота образования окиси кальция (CaO) из металлического кальция и кислорода (O_2) равна 151,7 ккал.



Соответственно для разложения 1 моля, т. е. 56 г, CaO на кальций и кислород необходимо затратить известное количество тепла, а именно 151,7 ккал.



Теплоту образования 1 моля сложного вещества из простых называют молярной теплотой образования химического соединения.

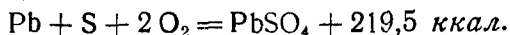
Закон Лавуазье—Лапласа применим не только для случаев образования сложных веществ из простых, но и для случаев образования химических соединений из сложных веществ. Например, теплота образования карбоната лития Li_2CO_3 из окиси лития Li_2O и CO_2 равна 54,2 ккал. И, соответственно, для разложения 1 моля Li_2CO_3 или Li_2O и CO_2 необходимо затратить те же 54,2 ккал.

Замечено, что соединения, образующиеся из простых веществ с выделением значительных количеств теплоты (CO_2 , H_2O и т. п.), при обычных условиях более устойчивы, чем вещества, образующиеся со значительным поглощением теплоты (C_2H_2 , HClO_4 и т. п.).

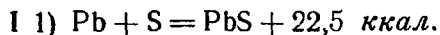
Закон Гесса (1840), или закон постоянства сумм тепла, гласит:

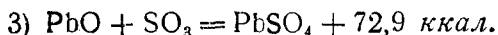
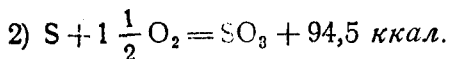
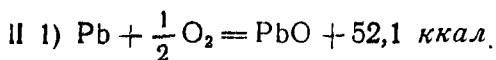
Суммарный тепловой эффект данного химического процесса не зависит от того, велся ли процесс в одну фазу или же через несколько промежуточных фаз.

Например, теплота образования сульфата свинца PbSO_4 из соответствующих простых веществ равна 219,5 ккал/мол.



То же химическое соединение (PbSO_4) может быть получено разнообразными путями, в частности следующими двумя:

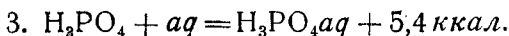
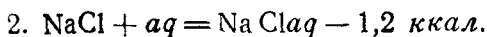
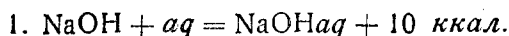




Суммарные тепловые эффекты также равны 219,5 ккал/моль. Законы Лавуазье — Лапласа и Гесса являются непосредственным следствием закона сохранения энергии.

§ 3. Теплота растворения. В зависимости от природы растворителя и растворяемого вещества процесс растворения может сопровождаться положительным или отрицательным тепловым эффектом. Этот эффект зависит также от того, растворяется ли вещество в чистом растворителе или в более слабом растворе этого вещества, а также от количества растворителя.

Тепловой эффект растворения обычно относят к 1 моль вещества, растворяемому в бесконечно большом количестве растворителя¹. Приведем несколько примеров.



Тепловой эффект растворения в основном определяется соотношением

$$Q = q - c,$$

где: Q — теплота растворения, q — теплота гидратации (положительная), c — тепловой эффект разрушения структуры.

При растворении кристаллических веществ (NaCl , KCl , NaI и т. д.) c равно энергии кристаллической решетки. При разрушении структуры твердого тела расходуется тепло. Поэтому слагаемое c взято со знаком минус. Знак теплового эффекта растворения Q зависит от того, какое из обоих слагаемых численно больше. У солей с прочной ионной решеткой слагаемое c численно больше q . Растворение таких веществ сопровождается поглощением тепла. Наоборот, у веществ сильно гидратируемых и со слабой решеткой тепловой эффект растворения положителен.

В случае растворения полярных веществ (таких, как HCl , H_2S и т. п.) сопровождающегося диссоциацией их молекул, c выражает собой работу разрыва молекул на ионы.

¹ Под «бесконечно большим» подразумевается такое количество растворителя, при котором дальнейшее его прибавление не сопровождается измеримым дополнительным тепловым эффектом. В случае воды это количество обозначают значком aq (сокращенное aqua—вода).

Таким образом, если $q > c$, то величина $Q > 0$: при растворении выделяется теплота и температура раствора повышается. При $q < c$ величина $Q < 0$: при растворении система охлаждается.

Ниже приводится теплота гидратации некоторых ионов (в ккал/г-ион).

H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺	Ti ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺
263	121	98	80	74	63	109	80	79	470
Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	H ₃ O ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	
375	338	312	501	445	110	113	79	72	
J ⁻	OH ⁻	NO ₃ ⁻	CNS ⁻	ClO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻	HCOO ⁻		
63	116	72	72	50	243	49	93		

Энергию кристаллических решеток см. табл. 11 стр. 51.

В табл. 24 даны теплоты растворения при так называемом бесконечном разведении.

При растворении газов возникает особое слагаемое: это теплота сжатия газа до объема раствора. Обозначим ее через s . Тогда для случая растворения недиссоциирующих в воде газов

$$Q = q + s,$$

а для диссоциирующих

$$Q = q - c + s.$$

При растворении кристаллогидратов в воде наблюдается более низкий тепловой эффект, чем при растворении безводной соли. Например, теплота растворения безводного CuSO_4 равна $+15,9$ ккал, а кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна $-2,8$ ккал. Это связано с тем, что тепло уже выделяется при образовании кристаллогидрата из безводной соли:



При растворении в воде кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ теплоты выделяется меньше на те же $18,7$ ккал.

✓ Если при растворении данного вещества было взято недостаточное количество растворителя, то дальнейшее разбавление полученного раствора будет сопровождаться тепловым эффектом. Это — теплота разбавления. Теплота разбавления, естественно, всегда ниже теплоты растворения данного вещества. Кроме того, тепловой эффект разбавления тем ниже, чем более разбавлен исходный раствор. В предельном случае, когда исходный раствор уже сильно разбавлен, теплота разбавления равна нулю. Это соответствует так называемому «бесконечному» разбавлению исходного раствора, которое обычно выражается величиной порядка 200—500 молей растворителя на 1 моль растворяемого вещества.

Теплота сублимации — количество тепла, затрачивающееся в процессе изотермического перехода твердого вещества непосредственно в парообразное (минуя жидкое состояние). Теплота сублимации равна сумме теплот плавления и парообразования.

Теплота смачивания — количество тепла, выделяющееся при смачивании жидкостями поверхности твердых тел (адсорбентов) — зависит от природы адсорбента и смачивающей жидкости. Например, при смачивании силикагеля этиловым спиртом выделяется 14,7 ккал/кг, бензолом — 8,1 ккал/кг и гексаном — 3,1 ккал/кг.

Таблица 24

Теплота образования и растворения некоторых химических соединений в ккал/г-моль¹

Вещества	Теплота		Вещества	Теплота	
	образова- ния	растворе- ния		образова- ния	растворе- ния
AgCl(т)	30,3	—	KCl(т)	104,2	-4,5
AgNO ₃ (т)	29,4	5,4	KNO ₃ (т)	118,1	-8,6
Al ₂ O ₃ (т)	393,3	—	KOH(т)	102,0	13,2
BaSO ₄ (т)	340,2	—	K ₂ SO ₄ (т)	341,8	-6,4
CaO(т)	151,7	—	MgSO ₄ (т)	313,1	20,3
Ca(OH) ₂ (т)	236	3,0	Na ₂ CO ₃ (т)	271	5,6
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (т)	983	—	NaCl(т)	98,3	-1,2
CH ₄ (г)	17,889	—	NaNO ₃ (т)	111,7	-5,1
CO(г)	26,42	—	Na ₂ O(т)	99,5	56,3
CO ₂ (г)	94,05	5,9	NaOH(т)	102	10,2
CuO(т)	37,5	—	NH ₃ (г)	11,04	8,3
CuS(т)	11,6	—	NH ₄ Cl(т)	75	-3,9
FeO(т)	64,5	—	PbCl ₂ (т)	85,5	-6
Fe ₂ O ₃ (т)	195,2	—	PbS(т)	22,54	—
Fe ₂ O ₄ (т)	266,5	—	PbSO ₄ (т)	219,5	—
FeS(т)	22,8	—	SO ₂ (г)	70,9	8,0
HCl(г)	22,1	17,94	SO ₃ (г)	94,45	—
HNO ₃ (г)	31,99	—	SO ₃ (ж)	104,2	41
HNO ₃ (ж)	41,4	7,95	SO ₃ (т)	105,2	40
H ₂ O(г)	57,798	—	P ₂ O ₅ (т)	360	—
H ₂ O(ж)	68,317	—	V ₂ O ₅ (т)	437	—
H ₃ PO ₄ (т)	303,4	5,3	ZnO(т)	83,4	—
H ₂ S(г)	4,8	4,5	ZnS(т)	48,4	—
H ₂ SO ₄ (ж)	193,8	22,07	ZnSO ₄ (т)	233,5	18,5

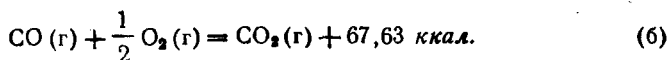
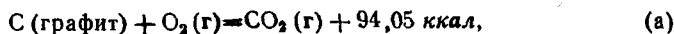
¹ Теплота образования химических соединений из простых веществ дана для стандартных условий ($t=25^\circ$ и $P=760$ мм рт. ст.). Состояние вещества отмечено буквами при химической формуле: г—газообразное (или парообразное); ж—жидкое и т—твердое.

Углерод берется в виде графита, S—ромбическая и P—желтый.

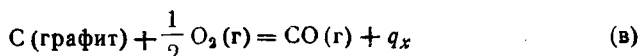
Теплота образования в таблице дана для вещества в безводном состоянии. Теплота образования вещества в растворенном состоянии равна теплоте его образования в безводном состоянии плюс теплота растворения (с тем знаком, с каким последняя указана в таблице).

§ 4. Термохимические расчеты. Основываясь на законах термохимии и пользуясь данными термохимических таблиц, можно производить расчеты тепловых эффектов многих реакций, а также вычислять теплоты образования различных соединений.

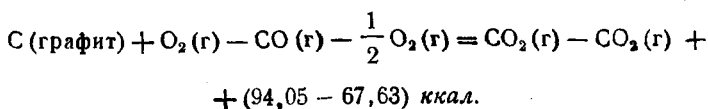
Пример. Теплоту образования окиси углерода CO из углерода и кислорода непосредственным измерением (например, в калориметре) определить не удастся. Ее можно вычислить, исходя из следующих опытных данных:



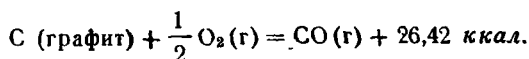
Необходимо вычислить величину q_x в реакции



Решение. Вычитаем (б) из (а) и получаем¹



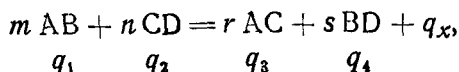
Учитывая, что $94,05 - 67,63 = 26,42$, получаем



Сравнивая последнее уравнение с (в), видим, что

$$q_x = 26,42 \text{ ккал/г-моль}.$$

Пусть дана реакция



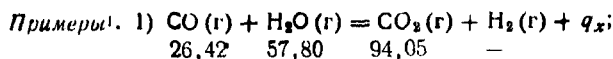
где m, n, r, s — стехиометрические коэффициенты при формулах веществ AB, CD, AC и AD; q_1, q_2, q_3 и q_4 — теплоты образования соответствующих химических соединений из простых веществ A, B, C и D (эти данные берут из термохимических таблиц); q_x — тепловой эффект химической реакции.

Этот эффект равен

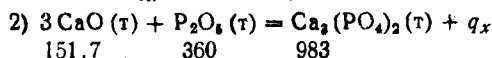
$$q_x = (rq_3 + sq_4) - (mq_1 + nq_2) \quad (7-1)$$

Таким образом, тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

¹ При расчетах с термохимическими уравнениями производят все операции, как и с обычными алгебраическими уравнениями: почленно складывают или вычитают одно из другого, переносят отдельные члены из одной части уравнения в другую (меняя при этом знак на обратный) и т. д.

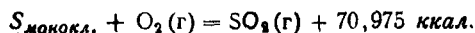
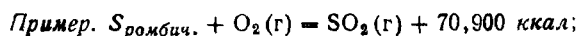


$$q_x = 94,05 - (26,42 + 57,80) = 9,83 \text{ ккал/г-моль.}$$



$$q_x = 983 - (3 \cdot 151,7 + 360) = 167,9 \text{ ккал/г-моль.}$$

Если данный элемент известен в виде нескольких аллотропических видоизменений, то теплота образования одного из них принимается равной нулю (например, сера ромбическая, углерод в виде графита, фосфор желтый и т. д.). Тогда теплоты образования других аллотропических форм уже не будут равны нулю.



Отсюда

$$S_{\text{монокл.}} = S_{\text{ромбич.}} + 0,075 \text{ ккал/г-атом}$$

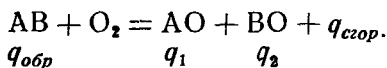
Если данное вещество в различных своих формах в однотипных реакциях дает неодинаковый тепловой эффект, то различие в последнем представляет собой теплоту перехода от одной формы к другой.

Пример. Теплота растворения CaCl_2 (безводн.) равна + 17,41 ккал/г-моль, а кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляет — 4,31 ккал/г-моль. Разница (+17,41) — (— 4,31) = 21,72 ккал представляет собой теплоту образования кристаллогидрата по уравнению



Теплота сгорания — это тепловой эффект сгорания данного вещества до полного окисления всех элементов, из которых состоит это вещество. В частности, при сгорании какого-нибудь органического соединения углерод окисляется до CO_2 , водород — до H_2O и т. д. Теплоты образования указанных окислов одновременно рассматриваются, как теплоты сгорания соответствующих простых веществ (C, H_2 и т. д.).

Пусть некоторое вещество АВ сгорает по уравнению (О — кислород):



Обозначения: $q_{\text{сгор}}$ — теплота сгорания вещества АВ, $q_{\text{обр}}$ — теплота его образования из простых веществ А и В, а q_1 и q_2 — теплоты сгорания этих простых веществ.

¹ Под химическими формулами подписаны теплоты образования соответствующих соединений в ккал/г-моль, согласно данным табл. 24; теплоты образования простых веществ приняты равными нулю.

Согласно формуле (7—1) имеем

$$а) q_{сгор} = (q_1 + q_2) - q_{обр}; \quad (7-2)$$

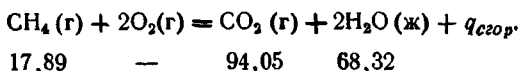
$$б) q_{обр} = (q_1 + q_2) - q_{сгор}; \quad (7-3)$$

Отсюда следует, что:

а) теплота сгорания химического соединения равна разности между суммой теплот сгорания простых веществ, образующих соединение, и теплотой образования этого соединения;

б) теплота образования химического соединения равна разности между суммой теплот сгорания простых веществ, образующих соединение, и теплотой сгорания самого соединения.

Примеры. а) Определить теплоту сгорания метана CH_4 . Это значит, что требуется вычислить величину $q_{сгор}$ согласно уравнению реакции



Решение.

$$q_{сгор} = (94,05 + 2 \cdot 68,32) - 17,89 = 212,80 \text{ ккал/г-моль.}$$

б) Теплота сгорания ацетилена C_2H_2 равна 310,62 ккал/г-моль. Вычислить теплоту его образования.

Решение. Термохимическое уравнение реакции сгорания ацетилена следующее:

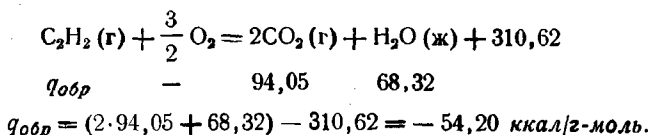


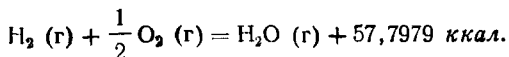
Таблица 25

Теплота сгорания и образования некоторых органических соединений в стандартных условиях [сгорание до $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и $\text{CO}_2(\text{г})$]

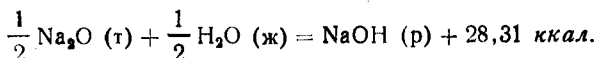
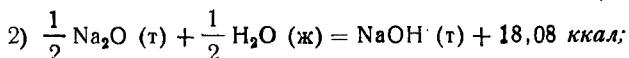
Вещество	$q_{сгор}$	$q_{обр}$
	(ккал/г-моль)	
Метан $\text{CH}_4(\text{г})$	212,798	+17,889
Этан $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$	372,820	+20,236
н-Бутан $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$	687,982	+29,812
изо-Бутан $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$	686,342	+31,452
н-Пентан $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{г})$	846,160	+35,000
н-Пентан $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{ж})$	838,800	+41,360
н-Гексан $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{ж})$	995,010	+47,520
Этилен $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	337,234	+12,496
Ацетилен $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	310,620	-54,194
Бензол $\text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$	789,080	-19,820
Бензол $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	780,980	-11,720
Толуол $\text{C}_7\text{H}_8(\text{г})$	943,580	-11,950
Толуол $\text{C}_7\text{H}_8(\text{ж})$	934,500	-2,870
Метиловый спирт $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	173,65	+57,020
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$	326,66	+66,356

Если при одинаковых исходных веществах продукт реакции образуется в различных состояниях, то разница между тепловыми эффектами реакций представляет собой теплоту перехода конечного продукта из одного состояния в другое.

Примеры. 1) $\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 68,3174 \text{ ккал};$



Разница 10,5195 ккал (68,3174—57,7979) представляет собой теплоту испарения 1 г-моля воды (при 25°C).



Разница 10,23 ккал (28,31—18,08) представляет собой теплоту растворения 1 г-моля NaOH.

§ 5. Теплота нейтрализации. Теплота нейтрализации—это то количество теплоты, которое выделяется при нейтрализации грамм-эквивалента кислоты грамм-эквивалентом основания. Теплоты нейтрализации сильных кислот сильными основаниями близки между собой и в среднем равны 13,6 ккал/г-эква.

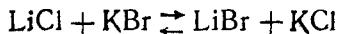
С точки зрения теории электролитической диссоциации сущность реакции нейтрализации состоит во взаимодействии между катионом водорода (носителем кислотных свойств) и гидроксид-ионом (носителем основных свойств) с образованием мало диссоциирующей воды¹.

Реакция $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ является общим выражением процесса нейтрализации любой кислоты любой щелочью¹.

Этим и объясняется указанный выше одинаковый тепловой эффект реакции нейтрализации для сильных кислот и щелочей.

В случае слабых электролитов на тепловой эффект нейтрализации накладывается еще теплота диссоциации, теплота молизации продуктов ионизации и другие явления.

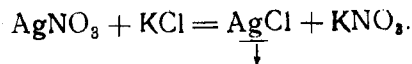
При смешивании разбавленных растворов электролитов, взаимодействующих между собой обратимо, теплового эффекта не наблюдается (закон термонеutrальности). Например, при взаимодействии в растворе



¹ Эту реакцию более точно следует изображать так: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, так как в воде свободных катионов водорода нет (каждый протон соединяется с молекулой воды, образуя ион гидроксония $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$)

не наблюдается ни выделения, ни поглощения тепла. Причина в том, что никаких существенных изменений с ионами в этом случае не происходит: Li^+ , K^+ , Cl^- и Br^- , как были свободными гидратированными ионами до смешивания растворов указанных солей, такими и остались после смешивания их.

Иначе дело обстоит, когда при взаимодействии растворов электролитов выпадает осадок. Например,



Хлористое серебро нерастворимо. Оно образуется по ионному уравнению $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$. В этом случае наблюдается тепловой эффект реакции (теплота осаждения).

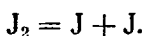
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

§ 1. Общие понятия. Химическая кинетика—это учение о скорости протекания химических реакций и о зависимости этой скорости от различных факторов.

Основная задача химической кинетики—управление химическим процессом с целью обеспечения большой скорости реакции и максимально высокого выхода целевого продукта.

Кинетическая классификация химических реакций основана на определении числа молекул, одновременное взаимодействие которых необходимо и достаточно для возникновения и протекания данного химического процесса (молекулярность химической реакции).

Мономолекулярные реакции—исходное вещество представляет собой совокупность молекул одинаковой химической природы.



Бимолекулярные реакции—во взаимодействие вступают две молекулы одинакового или различного вида.



Три- и более молекулярные реакции встречаются редко.

§ 2. Скорость химической реакции. Скорость химической реакции определяют по изменению концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Если за промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ концентрация одного из веществ, участвующих в реакции, уменьшается на $\Delta C = C_2 - C_1$, то средняя скорость реакции за этот промежуток времени равна

$$\bar{v} = - \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (8-1)$$

Знак минус ставится для обозначения того, что концентрация исходного вещества убывает.

Основные условия, влияющие на скорость химической реакции

1. Природа реагирующих веществ. Химическая природа веществ оказывает огромное влияние на скорость реакции. Так, разложение некоторых взрывчатых веществ протекает в десятитысячные доли секунды. С другой стороны, ряд процессов в земной коре длится сотни тысяч и более лет.

Реакции между веществами, построенными по ионному типу, протекают в водных растворах чрезвычайно быстро. Вещества, молекулы которых построены по ковалентному типу, реагируют во много раз медленнее. Среди подобных веществ наиболее медленно протекают реакции между неполярными молекулами. Полярные же вещества, в особенности с легкополяризуемыми молекулами, реагируют обычно значительно быстрее. Вообще, все факторы, усиливающие взаимное притяжение молекул, будут способствовать их взаимодействию (полярность молекул является важным фактором именно в этом отношении). Геометрическая ориентация и форма молекул также влияют на скорость химической реакции (пространственный или стерический фактор).

2. Состояние вещества. Агрегатное состояние, а также предварительное возбуждение молекул и атомов реагирующих веществ оказывает очень большое влияние на скорость химического процесса. Так, вещества в состоянии паров и газов взаимодействуют между собой с большой скоростью. Например, бензин, налитый в чашку, спокойно сгорает слегка коптящим пламенем; тот же бензин в паровоздушной смеси сгорает со взрывом (что используется в двигателях внутреннего сгорания).

Быстро протекают реакции между веществами, находящимися в растворенном состоянии. Характер взаимодействующих частиц оказывает здесь большое влияние. Так, реакции между свободными (гидратированными) ионами в растворах проходят с неизмеримо большей скоростью. Неэлектролиты и слабые электролиты взаимодействуют медленнее (например, образование сложных эфиров, нитрование бензола).

Измельчение вещества способствует ускорению реакции (кусочки угля, мука, насыпанная в кучу, сгорают медленно; угольная и мучная пыль, взвешенные в воздухе, могут давать взрывы большой силы).

Возбуждение молекул и атомов делает их в высокой степени реакционноспособными. Большую роль здесь играет лавинообразное развитие цепного процесса, в результате которого реакция переходит во взрыв.

Пример. Тринитрофенол $C_6H_2(NO_2)_3OH$ — взрывчатое вещество, известное под названием мелинита. Однако это вещество при его поджигании спичкой медленно сгорает коптящим пламенем. Если же на мелинит воздействовать взрывной волной от какого-нибудь детонатора, то он мгновенно разлагается со взрывом. К числу детонаторов (или инициирующих веществ) относятся гремучая ртуть $Hg(ONC)_2$, азид свинца $Pb(N_3)_2$ и др. Особенность этих веществ состоит в том, что они разлагаются в чрезвычайно короткий отрезок времени и дают взрывную волну, способную привести

сильно возбужденное состояние молекулы других взрывчатых веществ. В результате эти последние также разлагаются со взрывом. Известен случай (в Германии) детонации склада нитрата аммония NH_4NO_3 , молекулы которого были приведены в возбужденное состояние взрывом динамита (при помощи динамита размельчали большие массы «спекшейся» соли).

3. Среда, в которой протекает реакция. В различных растворителях скорость реакции между одними и теми же веществами весьма различна. Так, Н. А. Меншуткин нашел, что тринитробензойная кислота при 60° разлагается в воде в 2050 раз быстрее, чем в толуоле при той же температуре.

Присутствие в водной среде нейтральных солей обычно оказывает малое влияние. Наиболее сильное влияние на скорость химического процесса оказывают катализаторы.

4. Концентрация реагирующих веществ. Скорость химической реакции между данными веществами при данной температуре в большой степени зависит от частичной (или, соответственно, молекулярной) концентрации реагирующих веществ. Чем выше эта концентрация, тем больше частиц вещества находится в единице объема, тем выше вероятность соударений молекул реагирующих веществ. В результате повышения концентрации исходных веществ приводит к повышению скорости химической реакции.

Установлен следующий основной закон химической кинетики, названный законом действующих масс:

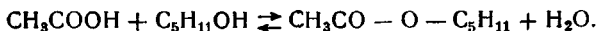
Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ.

Для простейшей химической реакции $A+B \rightleftharpoons C+D$ аналитическое выражение скорости имеет следующий вид:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]. \quad (8-2)$$

Величины $[A]$ и $[B]$ представляют собой концентрации исходных веществ на данный момент реакции. Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости реакции; она зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от концентрации веществ A и B .

Пример. Реакция образования сложного эфира из амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ и уксусной кислоты CH_3COOH выражается следующим уравнением:



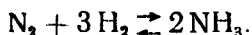
Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции выразится формулой

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}].$$

В прямых скобках приведены равновесные концентрации реагирующих веществ в молях на литр.

При $[A] = [B] = 1$ из формулы (8-2) $v = k$. Следовательно, константа k выражает собой скорость химической реакции при условии, если концентрации реагирующих веществ равны 1 *молю/л*.

Возможны случаи, когда в реакции участвуют две или несколько молекул одного и того же вещества, например,



В этом случае для возникновения реакции должны одновременно столкнуться 4 молекулы (3 молекулы водорода и 1—азота).

Вероятность встречи здесь пропорциональна общей концентрации данного вида молекул. В частности, для указанной реакции выражение для ее скорости будет иметь такой вид:

$$v = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2] = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3.$$

Таким образом, числовые коэффициенты химического уравнения реакции являются показателями степени концентрации соответствующего вещества в выражении для скорости реакции. В общем виде для уравнения $m\text{A} + n\text{B} = \text{C}$ скорость реакции выражается формулой

$$v = k \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n \quad (8-2a)$$

5. Влияние температуры. Повышение температуры в высокой степени увеличивает скорость химической реакции. В среднем можно сказать, что повышение температуры на 10° увеличивает скорость гомогенных реакций в 2—3 раза (правило Вант-Гоффа). Например, если та или иная химическая реакция при 0° протекает в течение 11 дней, то при температуре 200° та же реакция протекает в 1 сек.

Влияние нагревания на скорость реакции в основном определяется ростом константы скорости, так как температура не влияет на концентрацию.

Отношение констант скорости реакции при двух различных температурах (обычно t и $t+10^\circ$) называется температурным коэффициентом скорости реакции и обозначается через $\gamma_{(t)}$ (для $\Delta t = 10^\circ$ указанный коэффициент обозначается через $\gamma_{(10)}$). Таким образом, для температурного коэффициента скорости реакции получаем следующее выражение:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma_{(10)}. \quad (8-3)$$

Величина $\gamma_{(10)}$ согласно правилу Вант-Гоффа обычно колеблется в пределах 2—3.

Температурные коэффициенты скорости большинства реакций сравнительно мало отличаются друг от друга и лежат в указанных пределах. Однако известны и отступления. Например, при гидролизе метилацетата $\gamma_{(10)} = 1,82$, а при инверсии тростникового сахара в присутствии HCl $\gamma_{(10)} = 4,13$. Особенно высокие значения $\gamma_{(10)}$ получены при изучении действия температуры на энзимати-

ческие процессы, в которых температурный коэффициент достигает иногда величины 7,14. Величина $\gamma_{(10)}$ для многих реакций не остается постоянной, если брать большой интервал температур (согласно правилу Вант-Гоффа) мы должны бы иметь $\gamma_{(10)} = \text{const}$. Поэтому при указании температурного коэффициента скорости реакции необходимо учитывать, для каких именно температур он берется.

Из приведенной формулы, а также правила Вант-Гоффа вытекает такое важное следствие.

При повышении температуры в арифметической прогрессии скорость химической реакции возрастает в геометрической.

В табл. 26 приведены данные, иллюстрирующие сказанное (скорость реакции при $T=500^\circ\text{K}$ условно принята равной единице, а $\gamma_{(10)}$ — равной двум).

Т а б л и ц а 26

Изменение скорости реакции при повышении температуры ($\gamma_{(10)}=2$)

Т°		Скорость реакции	
Изменяется в арифметической прогрессии ↓	500	1 = 2 ⁰	↑ Изменяется в геометрической прогрессии
	510	2 = 2 ¹	
	520	4 = 2 ²	
	530	8 = 2 ³	
	540	16 = 2 ⁴	
	600	1024 = 2 ¹⁰	

Влияние температуры на скорость химического процесса во много раз сильнее, чем на многие физические процессы (например, на скорость диффузии, вязкость, осмотическое давление и т. д.).

Особенно сильное влияние температуры на скорость химической реакции находит свое объяснение в теории активации.

6. Действие катализаторов. Катализаторы—это вещества, способные (иногда даже при самом небольшом их содержании в реакционной системе) в сильной степени влиять на скорость химической реакции, причем эти вещества находятся в числе продуктов реакции в неизменном состоянии.

Действие катализаторов специфично: вещество, ускоряющее один процесс, может оказаться малоэффективным для другого. Особенно специфично действие ферментов.

Положительные катализаторы—вещества, повышающие скорость химического процесса, отрицательные—вещества, замедляющие его.

Явление катализа открыто в 1811 г. петербургским ученым Кирхгофом, впервые осуществившим каталитическое превращение крахмала в сахар (кислотный гидролиз). Биокатализ открыт тем же ученым в 1814 г. (гидролиз крахмала под действием фермента диастазы).

Важнейшие виды каталитических процессов: 1) гомогенный катализ; 2) гетерогенный (макрогетерогенный) катализ и 3) микрогетерогенный катализ.

1. Гомогенный катализ: реакционная смесь и катализатор образуют одну фазу (газо-парообразную или жидкую), например нитрозный способ получения H_2SO_4 .

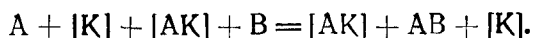
Явление гомогенного катализа находит свое объяснение в теории промежуточных соединений.

Эта теория исходит из того положения, что катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя с ним непрочное промежуточное соединение; последнее энергично взаимодействует с другим компонентом реакционной смеси, причем катализатор восстанавливается.

Сказанное можно представить следующими схематическими уравнениями.

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1. Основной химический процесс | $A + B = AB$ |
| 2. Образование нестойкого промежуточного соединения (K—катализатор) | $A + K = AK$ |
| 3. Реакция активного промежуточного соединения AK со вторым компонентом реакции B | $AK + B = AB + K$ |

Просуммируем второй и третий процессы и отбросим вещества, встречающиеся в правой и левой частях равенства (взяты в квадратные скобки):



В результате получим уравнение (1): $A + B = AB$. Мы видим, что катализатор не вошел в продукты реакции. Он сохранился в прежнем количестве, вновь образует промежуточное соединение с новыми количествами одного из исходных веществ A и т. д.

Теория промежуточных соединений хорошо объясняет каталитическое окисление SO_2 в SO_3 окислами азота при башенном процессе.

Окислы азота являются здесь передатчиками кислорода и активаторами процесса. Удалось выделить промежуточное соединение в чистом виде—нитрозил-серную кислоту NOHSO_4 , которая, как и следовало ожидать, оказалась веществом очень нестойким. Указанная теория объясняет и некоторые другие случаи каталитических реакций (получение гомологов бензола при участии AlCl_3 в качестве катализатора, получение бензофенона $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—C}_6\text{H}_5$ и др.).

В отношении жидких однофазных систем отметим катион водорода, который является катализатором для большого числа реакций, протекающих в водном растворе. К числу этих реакций относится кислотный гидролиз крахмала, широко применяемый в пищевой промышленности. По этому методу только для одной кондитерской промышленности в настоящее время изготавливают

сотни тысяч тонн патоки. Другим примером может служить процесс омыления сложного эфира в присутствии кислоты. Одним из распространенных катализаторов является вода. Во многих случаях присутствие следов влаги совершенно необходимо для того, чтобы реакция вообще могла протекать. Часто каталитическое действие оказывает растворитель, ускоряя химическое взаимодействие веществ, находящихся в растворенном состоянии.

2. Гетерогенный катализ: реакционная смесь и катализатор образуют разные фазы. Примером гетерогенного каталитического процесса может служить гидрогенизация жидкой олеиновой кислоты газообразным водородом в присутствии никеля, являющегося катализатором.

В качестве катализаторов в неорганическом гетерогенном катализе служат: мелкораздробленная и губчатая платина, V_2O_5 и соли ванадиевой кислоты (ванадаты), соли меди, никеля, ртути, Al_2O_3 , Fe_2O_3 и ряд других веществ.

Некоторые случаи гетерогенного катализа:

1. Синтез аммиака (катализатор Fe на асбесте, на угле, на Al_2O_3);
2. Окислительно-восстановительные процессы: а) окисление аммиака (катализаторы: Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ и др.); б) окисление SO₂ в SO₃ контактным методом (катализаторы: Pt и Pd на SiO₂ и на Al₂O₃);
3. Реакция крекинга (катализаторы: алюмосиликаты и окись хрома);
4. Гидрирование этилена, бензола и других органических соединений (катализаторы: Pt и Pd);
5. Гидратация ацетилена по Кучерову (катализатор катион Hg⁺⁺);
6. Распад метанола CH₃OH до CO и H₂ (катализатор ZnO).

При гетерогенном катализе исключительно большое значение имеет поверхность соприкосновения реакционной смеси с катализатором (площадь контакта). Так, платина, взятая в виде пластинки, повышает скорость реакции в сотни раз меньше, чем то же весовое количество металла в виде мелкого порошка. Поэтому в каталитических процессах не применяют сплошных масс катализатора, а наносят его в мелкораздробленном состоянии на какие-нибудь пористые или рыхлые тела (так называемые подкладки). Очень часто применяют, например, платинированный асбест. В качестве подкладок служат также неглазурованный фарфор, глина и т. д.

На течение каталитических процессов оказывает влияние температура. Для многих каталитических реакций существует свой оптимум температуры, выше которого каталитическое действие подавляется. В некоторых случаях при различной температуре возможно получение различных продуктов из одного и того же вещества. В газообразных средах существенное влияние оказывает также давление. Во многих случаях большую роль играет относительное количество катализатора. В общем, повышение количества катализатора способствует большей эффективности его действия.

Каталитическое действие того или иного материала тесно связано с химическими свойствами его поверхности.

Для неорганических катализаторов можно записать следующее равенство:

$$[\text{Катализатор}] = \left[\begin{array}{c} \text{Активный} \\ \text{центр} \end{array} \right] + [\text{Носитель}].$$

В гетерогенном катализе активной является только некоторая малая часть поверхности, отдельные ее элементы. Так, найдено, что на 2000 атомов железа, как катализатора, в среднем каталитическую активность проявляет 1 атом.

Механизм гетерогенных каталитических процессов в настоящее время не может считаться окончательно выясненным. Предложено несколько теорий, однако ни одна из них не в состоянии охватить все известные факты. Каждая теория более или менее полно объясняет отдельные случаи каталитических явлений, но не может объяснить другие. Наибольшим распространением пользуется адсорбционная теория гетерогенного катализа.

Согласно этой теории на поверхности катализатора происходит адсорбция, т. е. сгущение участвующих в реакции (одного или нескольких) газообразных или растворенных веществ. Сгущенные на поверхности катализатора вещества находятся как бы под большим давлением и в высокой концентрации, что само по себе уже способствует повышению скорости реакции. Но этим не ограничивается действие катализатора. В результате взаимодействия отдельных атомов, составляющих молекулу реагирующего вещества, с атомами катализатора происходит ослабление внутримолекулярных сил в частицах реагирующих веществ, что приводит к активации их. Иногда при этом адсорбированные молекулы диссоциируют на отдельные атомы, отличающиеся большой химической активностью (водород на платине).

Например, при окислении SO_2 действием газообразного кислорода при контакте с платиной последняя адсорбирует O_2 , одновременно ослабляя связь между атомами O в молекуле этого вещества. Кислород становится более активным, благодаря чему окисление SO_2 может протекать более энергично.

Адсорбционная теория объясняет, почему катализатор должен иметь максимальную поверхность на единицу веса его: чем больше поверхность, тем количественно сильнее выражены процессы адсорбции, тем больше массы реагирующих веществ активируются и тем выше скорость реакции.

Известны случаи, когда между адсорбированными молекулами и частицами адсорбента образуются неустойчивые химические соединения, легко вступающие в дальнейшие реакции. В этом случае адсорбционная теория катализа сближается с теорией промежуточных соединений.

В случае металлических катализаторов (Pt , Pd , Fe и др.) центром каталитической активности, согласно теории «атомных ансамблей» (Н. И. Кобозев, 1936), является докристаллическая фаза, представляющая собой отдельные атомы катализатора (1, 2, 3—обычно не больше 6), ассоциирован-

щие между собой в один «ансамбль». Подобные «ансамбли» фиксируются поверхностью носителя — адсорбента, препятствующего атомам «ансамбля» переходить в состав кристаллической фазы (это привело бы катализатор к потере активности)¹. Например, процессу синтеза аммиака в качестве активного центра свойственен трехатомный «ансамбль» $[\text{Fe}_3]$, процессу гидрирования бензола — двухатомный «ансамбль» $[\text{Pd}_2]$ и т. д.

Носителем может служить кристаллическая фаза катализатора, а также уголь, асбест, силикагель, алюмогель и т. д. При этом в случае металлических катализаторов природа носителя не оказывает большого влияния на активность катализатора.

В качестве активного центра могут также служить ионы металлов и водорода, а также молекулы некоторых неорганических и органических соединений. В этом случае природа носителя оказывает большое влияние на активность катализатора, которая в зависимости от примененного носителя может возрасти в тысячи раз.

Согласно мультиплетной теории (А. А. Баландин, 1929) каталитическое действие обуславливается тем, что атомы в реагирующей молекуле и по поверхности катализатора расположены в определенном геометрическом соотношении. При этом связь между атомами в реагирующей молекуле ослабляется, отчего она становится более реакционноспособной.

Одним из основных факторов, способствующих высокой активности катализатора, согласно теории С. З. Рогинского (теория пересыщения), является получение каталитически активных масс в условиях, возможно более удаленных от равновесных. Это, по Рогинскому, и способствует протеканию каталитического процесса.

3. Микрогетерогенный катализ — область процессов, протекающих при участии катализаторов, находящихся в коллоидно-дисперсном состоянии. Сюда относится ферментативный катализ.

Основные особенности ферментов (энзимов), как катализаторов, следующие.

1. Искключительно большая активность (сверхактивность). Присутствуя в очень малых количествах, ферменты в тысячи и миллионы раз ускоряют протекание биохимических реакций.

По своей способности ускорять реакции ферменты во много раз более активны, чем, например, атомы и ионы металлов. Даже лучший из неорганических катализаторов — атомарная платина — уступает ферменту каталазе по своей активности в тысячи раз (в расчете на 1 активный центр).

2. Высокая химическая специфичность: данный фермент, сильно ускоряя один процесс, оказывается малоэффективным для другого. Подобно тому, как для каждого замка имеется свой определенный ключ, так и для каждой биохимической реакции активным катализатором является строго определенный фермент.

Преобразование любого вещества в живом организме осуществляется при воздействии особого фермента. Предполагается, что в организме человека одновременно функционирует около 1000 различных ферментов.

¹ Каталитические свойства вещества проявляются сильнее всего в условиях наибольшего затруднения его кристаллизации.

3. Инактивация — потеря активности фермента в процессе протекания катализируемой им реакции. Чем активнее фермент, тем он, как правило, сильнее разрушается в процессе катализа. Этим ферментативный катализ существенно отличается от неорганического (в последнем, как уже отмечалось, катализатор остается без изменения в продуктах реакции).

Некоторые ферменты:

Амилаза — катализирует гидролиз крахмала (с образованием из последнего декстринов и мальтозы).

Целлулаза — катализирует гидролитическое расщепление клетчатки (целлюлозы) с образованием целлобиозы.

Протеазы — катализируют гидролитическое расщепление белков и полипептидов.

Оксидазы — группа ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, протекающие при дыхании и брожении.

Липазы — катализируют гидролитическое расщепление жиров с образованием глицерина и соответствующих жирных кислот.

Ферменты (энзимы) — своеобразные белковые тела. Большинство ферментов представляет собой адсорбционный комплекс, состоящий из ионно-органического соединения (агона), связанного с белковым носителем (фероном):

фермент = агон + ферон.

В свою очередь, агон состоит из простейшего каталитически активного центра (катализогена, протогена), связанного с органической молекулой — аддендом. В качестве катализогена обычно служат или ионы металлов (Fe^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , V^{+++} и др.), или полярные группы (NH_2^- , OH^- , HS^- и т. д.).

Органическая молекула — адденд — сама по себе не обладает каталитическим действием, но в ферментах она выполняет важную функцию активатора катализогена, т. е. является в отношении последнего промотором.

Носитель (ферон) представляет собой огромную химически весьма подвижную (лабильную) белковую частицу (макромолекулу). При этом носитель служит не просто адсорбентом для агона, но главным образом является важным участником в создании активной структуры фермента в целом. Так, замена одного белка другим может изменить активность фермента в миллионы раз, усиливая каталитическое действие или же, наоборот, инактивируя его иногда полностью. Таким образом, активность агона дополнительно усиливается в результате адсорбции его на соответствующем белковом носителе.

Каждый фермент имеет свою активную группу (катализоген), свой органический адденд — промотор и свой активный белковый носитель (ферон). Специфическим сочетанием этих трех компонентов и обуславливается характерная для ферментов чрезвычайно высокая активность, как катализаторов.

Ферменты обеспечивают максимум активности при минимуме вещества. Так, окислительно-восстановительные реакции в животном организме протекают при участии ферментов, содержа-

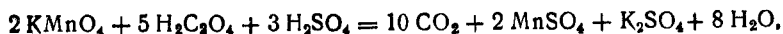
щих в качестве катализатора ион железа. Для осуществления тех же реакций при помощи неорганического катализа человеческому организму понадобилось бы около 10 т металлического железа. Такая во много раз большая каталитическая активность иона железа в ферментах по сравнению с неорганическим катализом и объясняется активирующей ролью как органического промотора — адденда, так и белкового носителя.

Приведем еще следующие сведения по вопросу о катализе.

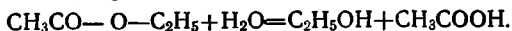
1. Промоторы. Замечено, что прибавка к катализаторам некоторых веществ, которые сами по себе не являются катализаторами, усиливает их действие. Подобные вещества называются промоторами или активаторами. Например, действие железного катализатора можно усилить прибавкой к нему окисей щелочных или щелочноземельных металлов.

2. Ингибиторы (замедлители) — вещества, по своему действию близкие к отрицательным катализаторам (значительно понижают скорость химического процесса). Однако ингибиторы в процессе химической реакции сами претерпевают известное изменение, чем они и отличаются от отрицательных катализаторов. Ингибиторы находят практическое применение в борьбе с коррозией металлов, с порчей минеральных масел, пищевых жиров (антиокислители) и т. д. Тетраэтилсвинец (сокращенно ТЭС) — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ противодействует детонации топлива в моторах; α -нафтол и ароматические амины, в качестве ингибиторов, предохраняют крекинг-бензин от окисления и смолообразования и т. д.

3. Автокатализ. Замечено, что скорость течения некоторых реакций без участия внешних причин возрастает, так как в продуктах реакции образуется вещество, оказывающее каталитическое действие; например, при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия в присутствии серной кислоты в продуктах реакции образуется сульфат марганца



оказывающий каталитическое действие. Тот же эффект можно получить, если это вещество ввести в реакционную смесь до начала титрования. Аналогичное имеет место при реакции омыления сложного эфира, например:



Ион водорода, получающийся при ионизации уксусной кислоты, оказывает каталитическое действие на весь процесс, который благодаря этому ускоряется.

4. Каталитические яды это — вещества, адсорбируемые катализатором и подавляющие его действие. Так, небольшое количество СО может «отравить» медный катализатор. На платиновые катализаторы особенно сильное отравляющее действие оказывают даже следы мышьяка и селена. Поэтому газы SO_2 и O_2 , поступающие на платиновые катализаторы (при контактном способе получения серной кислоты), должны быть тщательно очищены от следов As и Se.

Учение о катализе в настоящее время является очень важным разделом физической химии. Обширные исследования в этой области, имеющие ведущее значение, принадлежат русским ученым Зелинскому, Баландину, Петрову и др.

Катализ (неорганический и ферментативный) имеет широчайшее распространение в природе и промышленности. В настоящее время с участием катализаторов получают большое количество важнейших для народного хозяйства продуктов (азотистые вещества за счет азота воздуха, серная кислота, искусственный

бензиль, спирт, искусственный каучук, продукты гидрогенизации жиров, исходные материалы для получения пластмасс и т. д.). Все биохимические процессы, протекающие в живой природе, в основном имеют ферментативный характер.

Значение биокатализа для сельского хозяйства исключительно велико. Так, процесс превращения неусвояемых растениями форм органических соединений почвы и удобрений (перегной, навоз, зеленые удобрения) в усвояемые идет ферментативным путем. Ферменты играют исключительно большую роль при прорастании зерна. Азот атмосферы становится доступным растениям в значительных количествах также за счет биокаталитических процессов.

Переработка сырья растительного и животного происхождения в большинстве случаев имеет ферментативный характер. В основе процессов усвоения мясных и растительных продуктов организмом человека также лежит биокатализ.

Действие ферментов используется в технологии ряда производств пищевой промышленности, в хлебопечении, в различных отраслях бродильной промышленности.

§ 3. Теория активации. Основная предпосылка закона действующих масс состоит в том, что для возникновения химической реакции между веществами необходимо тесное соприкосновение (соударение) молекул.

Однако если бы каждое соударение молекул приводило к их химическому взаимодействию, то все реакции протекали бы с невероятно большой скоростью, превышающей скорость взрыва.

Далее, если бы скорость реакций зависела только от числа столкновений между молекулами реагирующих веществ в единицу времени, то величина температурного коэффициента скорости реакции была бы равна 1,04 (для $\Delta t = 10^\circ$). Между тем величина этого коэффициента в действительности гораздо выше и, согласно правилу Вант-Гоффа, обычно находится в пределах 2—3.

Мы видим, что кинетическая теория сама по себе не в состоянии объяснить несоответствие между скоростью реакции и числом столкновений, а также вскрыть причину быстрого роста скорости реакции с температурой. В связи с этим кинетические представления были пополнены теорией активации.

Согласно теории активации в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, обладающие запасом энергии, лежащим не ниже определенного уровня, характерного для каждой данной реакции.

подавляющее большинство других молекул обладает кинетической энергией ниже указанного порога и при столкновении между собой не реагируют. Это — неактивные, «нормальные» молекулы.

Константа скорости реакции k пропорциональна не общему числу молекул в единице объема системы, а только числу активных из них: чем выше концентрация активных молекул в системе, тем больше k и тем быстрее протекает химический процесс.

Продолжительность соприкосновения молекул при их соударении оценивается чрезвычайно малой величиной порядка 10^{-12} сек. Это — продолжительность элементарного химического акта между отдельными активными молекулами реагирующих веществ. Если за приведенный промежуток времени между столкнувшимися молекулами не произойдет реакции, то они вновь сталкиваются друг от друга неизмененными.

Указанная выше чрезвычайно малая продолжительность соприкосновения соударяющихся молекул, со всей стороны, также объясняет, почему при соударении химически реагируют только те немногие молекулы из большого количества их, которые обладают особенно высокой кинетической энергией, т. е. молекулы активные.

Неактивные молекулы можно сделать активными. Для этого неактивной молекуле необходимо сообщить достаточную дополнительную энергию в той или иной форме с тем, чтобы она (молекула) стала реакционноспособной. Это — процесс активации.

Важнейшие пути активации.

1. Увеличение кинетической энергии молекулы (например путем повышения температуры системы). В частности в экзотермических реакциях выделяющаяся теплота активизирует молекулы исходных веществ.

2. Повышение внутримолекулярной энергии, в частности возбуждение молекулы в результате поглощения ею квантов света (вообще лучистой энергии подходящей длины волны).

3. Образование свободных атомов в результате термической диссоциации или радиации большой энергии. Эти атомы обладают высокой реакционной способностью.

4. Образование свободных ионов (при диссоциации, в результате воздействия радиации и т. д.). Ионное состояние можно рассматривать, как состояние активированное. Именно этим объясняется необычно большая быстрота ионных реакций.

5. Активация при адсорбции, которая заключается в ослаблении внутримолекулярных сил реагирующих веществ (вследствие взаимодействия отдельных атомов их с атомами адсорбента). Активация при адсорбции играет большую роль в гетерогенном катализе.

Та энергия, которую необходимо сообщить Авогадрову числу молекул (т. е. одному грамм-молю) реагирующих веществ для того, чтобы все молекулы стали активными, называется энергией активации данной реакции. Ее обозначают через A или через E_a и обычно выражают в ккал/г-моль, почему часто называют также теплотой активации.

Энергия активации некоторых реакций

Реакция	A (кал/г-моль)
$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	44 400
$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	40 000
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	58 500
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	32 000
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	21 000
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	32 000
Сахароза Глюкоза Фруктоза	

Между активными и неактивными молекулами в данной химической системе существует подвижное равновесие, зависящее от температуры и других условий.

Доля активных молекул в данной химической системе определяется из соотношения:

$$N_a = \frac{N_0}{\sqrt{e^A}} = N_0 e^{-A/RT}, \quad (8-4)$$

где: N_a — число активных молекул; N_0 — общее количество молекул; e — основание натуральных логарифмов ($e = 2,71828$); A — энергия активации в кал/г-моль; R — газовая постоянная ($R \approx 2$ кал/г-моль · градус); T — абсолютная температура.

Из формулы (8—4) непосредственно вытекает:

1) чем больше энергия активации, тем меньше доля активных молекул в системе, тем медленнее протекает химический процесс (величина A стоит в показателе степени знаменателя дроби); и наоборот — чем меньше A , тем в системе больше активных молекул, тем выше скорость реакции;

2) повышение температуры увеличивает долю активных молекул в системе и скорость реакции повышается (чем выше T , тем меньше знаменатель дроби в формуле).

Присутствие в химической системе катализатора приводит к повышению относительного содержания активных молекул. Энергия активации снижается и скорость реакции возрастает.

Пример. Энергия активации гидролиза сахарозы равна 32 000 кал/г-моль. В присутствии H^+ -ионов (катализатор) $A = 25 600$ кал/г-моль. Если же процесс катализируется ферментом сахарозой, то энергия активации уменьшается до 9400 кал/г-моль.

Теория активации в основном разработана для гомогенных реакций в газовой среде. В жидких средах явления протекают сложнее. Однако и в этом случае могут быть применены те же теоретические положения, которые лежат в основе теории активации.

Иногда на протекание той или иной реакции, наряду с активацией, оказывают влияние и другие факторы, со своей стороны убыстряя или замедляя ее. Например, особая форма молекул и необходимость определенного их расположения в пространстве

для протекания реакции (стерический фактор) в известных случаях может оказывать значительное препятствие течению реакции. К числу подобных случаев, в частности, относится уменьшение скорости этерификации при переходе от первичных спиртов к третичным.

§ 4. Цепные реакции. Цепными называются реакции, протекающие через ряд связанных между собой элементарных процессов. Каждый такой процесс вызывается той или иной активной частицей (инициирующая стадия) и представляет собой начальное звено в более или менее длинной цепи химических превращений.

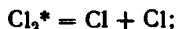
Активная частица (возбужденная молекула, свободный атом, свободный радикал с ненасыщенной валентностью или же электрически заряженный ион) играет роль активного центра. Такая частица взаимодействует с молекулой исходного вещества, причем образуются молекула продукта реакции и новая активная частица (той же или другой химической природы). Последняя реагирует со следующей молекулой исходного вещества; получаются еще одна молекула продукта реакции и дальнейшая активная частица и т. д.

Пример. Фотохимическая реакция соединения хлора и водорода протекает в следующем виде:

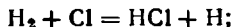
а) световая энергия, падающая на хлористоводородную смесь, воспринимается известной частью молекул хлора, отчего они приходят в химически активное, возбужденное состояние¹.



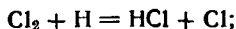
б) возбужденные молекулы, обладающие относительно большим запасом энергии, теряют свою устойчивость и распадаются на отдельные атомы по схеме



в) образовавшиеся отдельные атомы хлора не способны существовать самостоятельно. Они отнимают по одному атому водорода от молекул последнего, что можно выразить следующим уравнением:



г) образовавшиеся отдельные атомы водорода, также неспособные существовать самостоятельно, взаимодействуют со следующими невозбужденными молекулами хлора, отнимая от них по одному атому Cl



д) атомы хлора взаимодействуют с новыми молекулами H_2 и т. д. до полного исчерпания водорода или хлора.

Длина цепи определяется числом звеньев элементарных химических процессов, связанных между собой и обусловленных

¹ Звездочкой отмечают частицы (молекулы или атомы), находящиеся в возбужденном состоянии; $h\nu$ — квант энергии (h — постоянная Планка ν — частота излучения (см. раздел фотохимии)).

возникновением одного активного центра. В различных реакциях длина цепи колеблется в широких пределах (от 2—3 звеньев до нескольких тысяч). Обрыв цепи имеет место при потере частицей своей активности (например, в результате ее удара о стенки сосуда).

Одна активная частица в процессе химической реакции иногда образует две или более новых активных частиц (рис. 29).

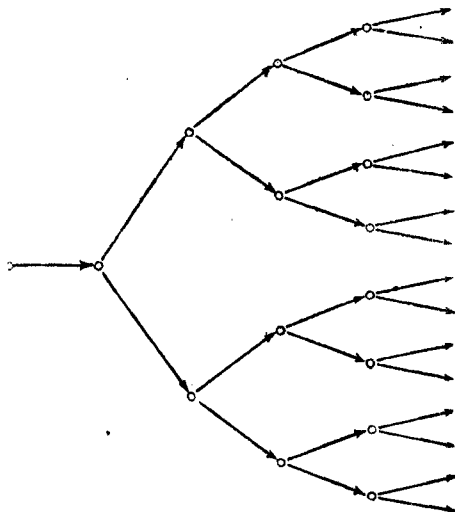


Рис. 29. Схема разветвленного цепного процесса.

При этом каждая из них может стать активным центром, давая начало отдельной цепи (реакция с разветвляющимися цепями). Скорость реакции в этом случае быстро возрастает, часто принимая форму взрыва.

Цепные реакции могут протекать как в газовой, так и в жидкой средах (газофазный или жидкофазный цепной процесс).

Примеры цепных реакций: а) фотохимическое взаимодействие водорода и хлора (стр. 117); б) каталитическое окисление углеводородов с образованием ацетона и других продуктов (гомогенный катализатор — HBr); в) процессы полимеризации, при которых активный центр (радикал) остается в составе растущей цепеобразной молекулы (получение синтетического каучука, полиэлена и др.); г) расщепление атомных ядер урана-235 и др.

Факторы, воздействующие на цепной процесс, влияют на протекание элементарных стадий этого процесса (зарождение новых цепей, их продолжение, разветвление, обрыв).

К числу этих факторов относятся:

а) положительные катализаторы — вещества, способствующие образованию новых активных центров. Эти центры дают

начало новым цепям реакций. В результате скорость цепного процесса возрастает;

б) ингибиторы цепных реакций — добавки, подавляющие активные центры и гасящие иницирующие стадии процесса. В результате этого концентрация промежуточного иницирующего продукта в системе уменьшается, ряд цепей обрывается, цепной процесс затормаживается;

в) самоторможение цепной реакции — явление подавления активных центров данной цепной реакции собственными конечными продуктами той же реакции;

г) фактор гетерогенности. Этот фактор играет большую роль в протекании цепных реакций. В сильной степени сказываются емкость реактора, материал его стенок и состояние поверхности этих стенок, наличие твердого катализатора и т. д.

Крупные исследования в области цепных реакций провели Н. Н. Семеновым и Н. М. Эмануэлем, которыми разработана теория этих реакций и доказана обширность и важность цепных реакций во многих химических процессах, в частности, в явлениях воспламенения и взрывов. Эти исследования имеют большое практическое значение.

Глава IX

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 1. Равновесные системы. Если в замкнутый сосуд при определенной температуре, например 445° , поместить равные объемы газообразного йода и водорода, то между ними возникает реакция: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$. Однако йодистый водород при указанной температуре сам частично будет разлагаться по уравнению



Мы видим, что реакция между йодом и водородом при указанных условиях обратима и должна быть выражена следующим уравнением:



Если по ходу реакции измерять концентрации участвующих в ней веществ, то выяснится, что вначале концентрация H_2 и J_2 уменьшается, а концентрация HJ возрастает. Однако через некоторое время наступает состояние, характеризующееся определенным количественным соотношением всех трех компонентов рассматриваемой химической системы. При температуре 445° это имеет место в том случае, когда концентрация йодистого водорода достигает 79% по объему, а остальные 21% приходятся на долю водорода и йода. Как бы долго мы ни выдерживали систему при указанной температуре, количественные соотношения компонентов системы не изменятся. В этом случае мы говорим, что данная система находится в равновесии.

Много равновесных систем известно и в области физики. В качестве примеров можно указать равновесия:

жидкость \rightleftharpoons насыщенный пар этой же жидкости;

осадок \rightleftharpoons насыщенный раствор того же вещества.

Не следует думать, что при наступлении равновесия прекращаются физические или химические процессы. Они продолжают идти, но только скорости прямого и обратного процессов становятся одинаковыми. Например, в насыщенном растворе сахара

в единицу времени из осадка переходит в раствор столько же молекул, сколько их из раствора переходит в осадок. Аналогично при испарении: число молекул жидкости, переходящих в парообразную фазу, равно числу молекул той же жидкости, переходящих из парообразной в жидкую фазу за тот же отрезок времени.

В приведенном выше примере взаимодействия водорода и йода вскоре в системе наступает такое состояние, когда число молекул H_2 и J_2 , прореагировавших между собой (с образованием HJ), станет равным числу тех же молекул, образующихся из HJ за тот же промежуток времени, — в системе устанавливается химическое равновесие. В дальнейшем (при неизменных условиях существования данной равновесной системы) среднее число молекул H_2 , J_2 и HJ в системе уже не изменяется. Вот почему равновесные системы характеризуются определенным количественным соотношением всех компонентов, образующих подобные системы.

Истинное химическое равновесие характеризуется следующими основными признаками.

1. Скорости прямой и обратной реакции равны между собой.
2. Химическое равновесие является подвижным. Это значит, что система чувствительно реагирует на всякие изменения условий ее существования тем, что равновесные концентрации компонентов смещаются в ту или другую сторону. В этом отношении особенно сильно влияет изменение температуры, а в некоторых системах изменение давления. Введение в систему извне новых количеств одного из компонентов ее также смещает равновесие. Подвижность (динамичность) химического равновесия характеризуется тем, что при новых условиях создается новое равновесие, отличающееся от прежнего, характерного для прежних условий.

3. При установившихся условиях (т. е. при неизменных температуре, давлении и т. д.) концентрации компонентов в равновесной системе остаются неизменными как угодно долго.

4. К данному химическому равновесию можно подойти, так сказать, с двух сторон. Например, при данной температуре равновесную химическую систему, состоящую из всех трех компонентов (H_2 , J_2 и HJ) можно получить двумя способами: а) брать только H_2 и J_2 , причем HJ образуется в процессе химической реакции, или же, наоборот, б) взять только HJ , причем равновесные количества H_2 и J_2 образуются сами собой путем разложения определенного количества HJ . В том и другом случае в равновесной системе будут находиться все три компонента в концентрациях, соответствующих данным температурным условиям, независимо от того, каким путем — (а) или (б) — мы подошли к равновесной химической системе.

При сильном смещении равновесия в какую-либо сторону концентрация одного из компонентов системы может стать очень

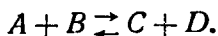
малой. Таким путем обратимый процесс может перейти в практически необратимый. Например, в реакции



обратимый процесс подавлен, так как NH_4Cl — вещество, практически не диссоциирующее при комнатной температуре.

Между обратимыми и необратимыми реакциями резкой границы нет. Строго говоря, все химические реакции принципиально обратимы. Тот или иной характер реакции связан с равновесными концентрациями компонентов в равновесной системе. Если концентрация одного из компонентов системы очень мала, то химическая реакция считается практически необратимой, если же все компоненты присутствуют в системе в более или менее значительных количествах — процесс считается обратимым.

§ 2. Константа равновесия. Запишем обратимую реакцию в общем виде



Согласно закону действующих масс (стр. 105) скорость прямой реакции пропорциональна произведению концентраций исходных веществ

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]. \quad (a)$$

В этой формуле $[A]$ и $[B]$ — концентрации исходных веществ в молях на литр, а k_1 — константа скорости прямой реакции.

Как только в результате прямой реакции появятся вещества C и D , тотчас же начинается обратный процесс. Скорость этого процесса, согласно тому же закону действующих масс, также пропорциональна произведению концентраций продуктов реакции

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]. \quad (б)$$

В самом начале реакции, когда концентрации веществ C и D еще очень малы, $v_1 > v_2$. По мере израсходования вещества A и B скорость прямой реакции v_1 понижается. Одновременно с этим по мере возрастания концентраций веществ C и D скорость обратного процесса v_2 повышается. Наконец, наступает момент, когда эти скорости становятся равными между собой. Этот момент характеризует собой наступление химического равновесия. При этом достигнутые равновесные концентрации всех участвующих в реакции веществ уже не изменяются, так как при наступлении химического равновесия скорости прямой и обратной реакции равны между собой. Из уравнений (а) и (б) можем записать

$$k_1 \cdot [A^*] \cdot [B^*] = k_2 \cdot [C^*] \cdot [D^*]. \quad (в)$$

Вещества в скобках отмечены звездочкой в знак того, что в последнем уравнении имеются в виду равновесные концентрации.

Из формулы (в) получаем

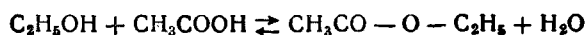
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C^*] \cdot [D^*]}{[A^*] \cdot [B^*]}. \quad (г)$$

Отношение двух констант (прямой и обратной реакций) $\frac{k_1}{k_2}$ также является константой. Она называется константой равновесия и обозначается через K ($K = \frac{k_1}{k_2}$). Из формулы (г) получаем, что константа равновесия равна

$$K = \frac{[C^*] \cdot [D^*]}{[A^*] \cdot [B^*]}. \quad (9-1)$$

Для каждой обратимой химической реакции при данной температуре существует своя константа равновесия. Для ее вычисления необходимо знать равновесные концентрации реагирующих веществ.

Пример. Реакция этерификации между этиловым спиртом и уксусной кислотой



н. с.	1	1	—	— моль/л
р. с.	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$ моль/л

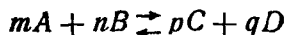
Под формулой написаны концентрации реагентов (н. с. — начальное состояние, р. с. — равновесное состояние). Концентрации даны в молях на объем всей системы, равной 1 л. Для вычисления константы равновесия пользуемся формулой (9-1), согласно которой имеем

$$K = \frac{[CH_3CO - O - C_2H_5^*] \cdot [H_2O^*]}{[C_2H_5OH^*] \cdot [CH_3COOH^*]} = \frac{\left[\frac{2}{3}\right] \cdot \left[\frac{2}{3}\right]}{\left[\frac{1}{3}\right] \cdot \left[\frac{1}{3}\right]} = 4.$$

Следовательно, константа равновесия рассматриваемой реакции равна 4.

Выше мы рассматривали простейший тип обратимой химической реакции, уравнение которой ($A + B \rightleftharpoons C + D$) содержит стехиометрические коэффициенты, равные единице. Вообще же в выражении константы равновесия указанные коэффициенты являются показателями степеней при концентрациях соответствующих веществ [см. выражение для скорости химической реакции, стр. 106, формула (8-2a)].

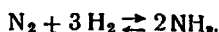
Вообще константа равновесия обратимой реакции



выразятся следующим образом:

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}.$$

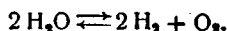
Пример 1. Уравнение обратимой реакции синтеза аммиака из водорода и азота имеет вид



Константа равновесия

$$K = \frac{[\text{NH}_3^*]^2}{[\text{N}_2^*] \cdot [\text{H}_2^*]^3} \quad (\text{a})$$

Пример 2. Термическая диссоциация паров воды (при температуре выше 1000°).



Константа диссоциации паров воды¹

$$K = \frac{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (\text{б})$$

При постоянной температуре константа равновесия для данной обратимой химической реакции — величина постоянная, не зависящая от концентрации участвующих в реакции веществ. Однако равновесные концентрации компонентов системы сами по себе не являются постоянными величинами. Изменение какой-нибудь одной из этих концентраций (например, добавлением реактива извне) влечет за собой изменение всех остальных, но так, что после наступления нового равновесия величина константы K остается прежней. Это дает возможность влиять на подвижное химическое равновесие в желательном нам направлении, в частности добиваться повышения выхода химической реакции. Например, если в равновесную систему $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ввести извне некоторое добавочное количество аммиака, то концентрация этого вещества в системе станет больше равновесной: $[\text{NH}_3] > [\text{NH}_3^*]$. Это увеличивает числитель в выражении для константы равновесия (а) и сдвигает все равновесие. В то же время отношение

$$\frac{[\text{NH}_3^*]^2}{[\text{N}_2^*] \cdot [\text{H}_2^*]^3}$$

согласно определению, для данной реакции является

величиной постоянной и равной K . Для того чтобы сохранилась прежняя величина K при новом значении концентрации NH_3 , должен возрасти и знаменатель выражения. Другими сло-

¹ В выражениях константы равновесия звездочку можно опускать, условившись, что здесь всегда имеются в виду равновесные концентрации. Вообще следует помнить, что константу обратимой реакции можно выводить только лишь после установления химического равновесия.

зами, должны возрасти концентрации веществ N_2 и H_2 , а это значит, что рассматриваемое равновесие сдвинулось в сторону образования добавочных количеств азота и водорода. Следовательно, при повышении концентрации NH_3 равновесие сдвигается в сторону увеличения H_2 и N_2 .

Если же, наоборот, уменьшать концентрацию NH_3 (например, улавливать его каким-нибудь поглотителем, связывающим только аммиак), концентрация NH_3 в системе станет меньше равновесной: $[NH_3] < [NH_3^*]$, и числитель выражения (а) уменьшится. Это должно привести и к уменьшению знаменателя, т. е. к усилению реакций $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Если удалять аммиак непрерывно, по мере его образования, то указанная реакция будет идти до полного израсходования водорода и азота в реакционной смеси, что имеет чрезвычайно большое практическое значение для азотной промышленности.

Из сказанного можно сделать следующие выводы.

1. Повышение концентрации одного из компонентов системы, сверх равновесной, сдвигает равновесие в сторону образования новых количеств веществ, стоящих по другую сторону знака обратимости.

2. Удаление из системы одного из веществ сдвигает равновесие в сторону образования этого вещества.

Константа равновесия изменяется при изменении температуры системы, так как константы скоростей прямой и обратной реакций (т. е. k_1 и k_2) претерпевают при этом неодинаковые изменения. При этом величины k_1 и k_2 с повышением температуры всегда повышаются, а величина $K = \frac{k_1}{k_2}$ может и возрастать и убывать. Это зависит от того, какая из двух величин (k_1 или k_2) при нагревании возрастает быстрее. Если с повышением температуры k_1 возрастает быстрее, чем величина k_2 , то при этом K возрастает (числитель дроби $\frac{k_1}{k_2}$ становится больше ее знаменателя).

Если, наоборот, при повышении температуры равновесной системы k_2 возрастает быстрее, чем k_1 , то константа равновесия K при нагревании будет уменьшаться (числитель дроби $\frac{k_1}{k_2}$ в этих условиях станет меньше знаменателя). Например, при повышении температуры равновесной системы $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ константа скорости k_1 (реакция $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$) повышается значительно медленнее, чем величина k_2 (реакция $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$). Поэтому константа равновесия обратной реакции $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ при нагревании будет уменьшаться. Во многих реакциях константы k_1 и k_2 изменяются с изменением температуры приблизительно одинаково. В этих случаях константа равновесия K будет мало зависеть от температуры.

§ 3. Правило Ле-Шателье. Мы уже отмечали, что химическое равновесие является подвижным. При изменении хотя бы одного из условий существования равновесия (например, температуры) прежнее равновесие нарушается: в системе происходят изменения, которые будут протекать до тех пор, пока она не примет нового состояния равновесия, отвечающего новым условиям.

В каком направлении сместится равновесие при изменении того или другого условия? Качественную ориентировку в этом вопросе дает следующее правило, сформулированное Ле-Шателье (1884).

Если изменять одно из условий, определяющих состояние равновесной системы, то равновесие сместится в сторону того процесса, который способствует сведению данного воздействия к минимуму.

Важнейшими параметрами, определяющими состояние химического равновесия, являются концентрация составных частей системы, давление и температура. Рассмотрим с точки зрения правила Ле-Шателье, как будет влиять на состояние химического равновесия изменение каждого из упомянутых выше факторов.

1. Влияние изменения концентрации. Если в равновесной химической системе увеличить концентрацию одного из компонентов, то равновесие сместится в направлении усиления той реакции, при которой количество этого компонента уменьшается. Так, уменьшение концентрации CO_2 в равновесной системе $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ приводит к усилению обратной реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Таким образом, уменьшение концентрации одного из компонентов системы, согласно правилу Ле-Шателье, вызывает сдвиг равновесия в сторону образования этого компонента. Такой же вывод был получен и на основании анализа выражения для константы равновесия.

2. Влияние температуры. В табл. 27 приведено процентное содержание аммиака в равновесной газовой системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при различных температуре и давлении.

Таблица 27

Процентное содержание аммиака в равновесной системе
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Температура в °С	Давление в атм				
	1	100	300	600	1000
400	0,44	25,1	47,0	65,2	79,8
450	0,23	16,4	35,6	53,8	69,8
500	0,13	10,6	26,2	42,1	57,5
600	0,05	4,5	13,8	23,1	31,4

Из данных таблицы видно, что процентное содержание аммиака в равновесной газовой смеси с повышением температуры повышается при всех давлениях.

Сопоставим это с термохимическим уравнением образования аммиака из азота и водорода.

Экзотермический процесс



Эндотермический процесс

Мы видим, что процесс синтеза аммиака ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$) является экзотермическим, и этот процесс, согласно данным таблицы, подавляется повышением температуры. Процесс диссоциации аммиака ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) — эндотермический, и он усиливается с повышением температуры.

Из изложенного следует, что нагревание сдвигает равновесие в сторону процесса, идущего эндотермически, что как бы противодействует нагреванию, охлаждение же сдвигает равновесие в сторону процесса, идущего экзотермически, что, в свою очередь, также как бы противодействует охлаждению. Таким образом, *понижение температуры благоприятствуют экзотермическим реакциям, а повышение — эндотермическим*¹.

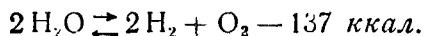
Приведем следующие примеры.

А. Окисление сернистого ангидрида в серный протекает во реакции



Следовательно, прямой процесс — экзотермический, а обратный процесс — эндотермический. Согласно принципу Ле-Шателье нагревание будет способствовать диссоциации серного ангидрида, а охлаждение — синтезу его. Поэтому для повышения выхода SO_3 процесс необходимо вести при возможно более низкой температуре.

Б. Процесс диссоциации воды при температуре выше 1000° выражается термохимическим уравнением



Следовательно, диссоциация воды — процесс эндотермический, обратный же процесс (образование воды из водорода и кислорода) является экзотермическим процессом. Согласно принципу

¹ Из этого правила не следует делать такого вывода, что при высоких температурах идут только эндотермические реакции, а при низких — только экзотермические; и при высокой и при низкой температуре могут иметь место оба типа реакций. Правило Ле-Шателье говорит лишь о направлении смещения всех этих равновесных процессов при изменении температуры.

Ле-Шателье повышение температуры будет сдвигать равновесие в сторону усиления диссоциации воды. Следовательно, чем выше температура, тем больший процент распавшихся молекул воды будет содержать система. Рис. 30 показывает, как быстро увеличивается диссоциация воды с повышением температуры.

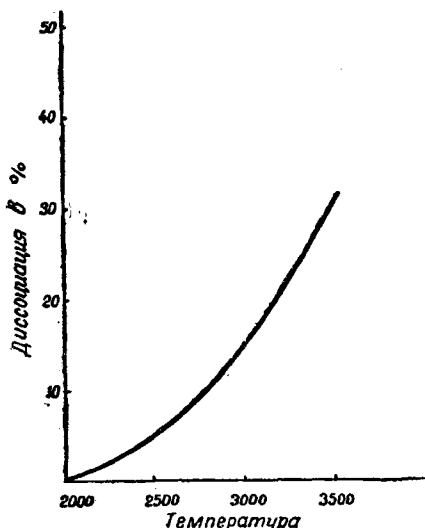
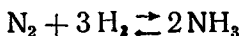


Рис. 30. Кривая термической диссоциации воды (при $P=1$ атм).

3. Влияние давления. По данным табл. 27, сопоставим процентное содержание аммиака в газовой смеси при различных давлениях для системы, находящейся, например, при температуре 400° . Мы видим, что процентное содержание NH_3 в системе с повышением давления возрастает. Такая же закономерность наблюдается и для других температур. Следовательно, повышение давления благоприятствует синтезу аммиака.

Сопоставим этот вывод с изменением числа молекул в газовой смеси.

Уменьшение общего числа молекул в равновесной системе



Увеличение общего числа молекул в той же системе

В левой части уравнения в сумме имеется четыре моля газов, а в правой — только два. Четыре моля газа при данных условиях температуры и давления, согласно закону Авогадро, займут объем в два раза больший, чем два моля. Следовательно, процесс синтеза аммиака сопровождается уменьшением общего числа молекул, что приводит к уменьшению объема системы («химическое сжатие» системы). Этот процесс, как мы видели, усиливается при повышении давления. Уменьшение давления, согласно данным таблицы, действует в обратном направлении: усиливая процесс диссоциации аммиака, оно способствует увеличению общего числа молекул в системе (согласно уравнению $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ из двух молекул аммиака образуются 4 частицы).

Согласно правилу Ле-Шателье можно сделать следующие выводы.

1. При увеличении давления в равновесной химической системе усиливаются процессы, приводящие к уменьшению общего числа молекул в системе (развиваются процессы синтеза).

2. При уменьшении давления равновесие смещается в сторону усиления реакции, приводящей к увеличению общего числа молекул в системе (развиваются процессы диссоциации).

Рассмотрим еще два примера:

а) диссоциация азотного ангидрида N_2O_4 протекает по уравнению $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2 + NO_2$. Это уравнение показывает, что диссоциация N_2O_4 сопровождается увеличением числа молекул в системе. Следовательно, согласно правилу Ле-Шателье, повышение давления будет препятствовать диссоциации, а уменьшение давления — благоприятствовать ей. Опыт подтверждает этот вывод;

б) реакция контактного получения серного ангидрида $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ пойдет с большим выходом при повышении давления, так как давление способствует процессу окисления, сопровождающемуся уменьшением общего числа молекул в системе.

Обобщая изложенный материал, можно сформулировать следующее правило:

Если реакция протекает с увеличением числа молекул (например, диссоциация), то повышение давления препятствует, а уменьшение давления — благоприятствует реакции.

Если реакция протекает с уменьшением числа молекул, то изменение давления влияет в обратном направлении.

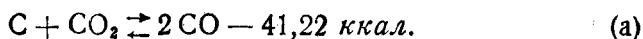
Следует заметить, что влияние изменения давления на равновесную химическую систему будет тем эффективнее, чем сильнее изменяется число молекул в системе при данной реакции.

Отметим также, что приложение правила Ле-Шателье при получении синтетического аммиака дает указания на наиболее благоприятные условия осуществления этого синтеза, это — применение высоких давлений при возможно низкой температуре.

Когда в процессе обратимой химической реакции общее число молекул не меняется, изменение давления не влияет на состояние химического равновесия системы.

Пример. Реакция $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ не сопровождается изменением общего числа молей в системе. Степень диссоциации HJ при 445° оставалась постоянной, несмотря на то, что давление на систему изменялось в 22,5 раза. Точно так же изменение давления не будет смещать равновесие в следующих реакциях: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ (вода парообразная), $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ и т. п.

§ 4. Равновесие в гетерогенных системах. Правило Ле-Шателье применимо не только к гомогенным (однородным), но и гетерогенным (неоднородным) системам. Возьмем в качестве примера реакцию восстановления CO_2 , протекающую в топках, газогенераторах и доменных



Приведенная химическая система содержит твердую фазу (углерод топлива) и газообразную (смесь газов CO_2 и CO). Сле-

довательно, эта система гетерогенна. Исходя из правила Ле-Шателье, рассмотрим влияние изменения давления и температуры на состояние системы. Так как восстановление CO_2 — процесс эндотермический, то повышение температуры сместит равновесие в сторону увеличения выхода CO , а охлаждение будет действовать обратно (сдвигать равновесие влево).

Далее реакция (а) сопровождается увеличением числа молекул газообразной фазы¹. Отсюда следует, что повышение давления будет препятствовать протеканию прямого процесса, а уменьшение давления — способствовать ему. И в действительности, повышение давления смещает рассматриваемое равновесие в сторону распада окиси углерода на C и CO_2 .

Изменение общего давления не влияет на равновесие реакции в гетерогенных системах, протекающих без изменения числа молей газообразной фазы. К числу подобных реакций принадлежат, например, такие, как $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$, $\text{MnO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{CO}_2$ и т. д.

Что же касается закона действующих масс, то область его приложения ограничена гомогенными системами. Приложимость этого закона к гетерогенным системам возможна лишь при известных допущениях.

Рассмотрим в качестве примера диссоциацию карбоната кальция при высокой температуре в замкнутом сосуде



Система гетерогенна, так как CaCO_3 и CaO находятся в твердом состоянии, а CO_2 — в газообразном. Для того чтобы к приведенной реакции приложить закон действующих масс, условно допускают, что в какой-то ничтожной степени CaCO_3 и CaO также присутствуют в газообразной фазе. Тогда можно написать следующее выражение для константы равновесия в газообразной фазе рассматриваемой системы

$$K = \frac{[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}. \quad (в)$$

В газообразных системах молярные концентрации обычно заменяют пропорциональными им величинами парциальных давлений компонентов системы. В этом случае формула (в) примет вид

$$K = \frac{p_{\text{CaO}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}.$$

где p_{CaCO_3} , p_{CaO} и p_{CO_2} — парциальные давления паров соответственно CaCO_3 , CaO и CO_2 .

¹ В гетерогенных системах, в которых в равновесии находятся вещества различных агрегатных состояний, практическое значение для учета влияния давления на состояние равновесия системы имеет только изменение числа молей газообразных компонентов.

Парциальные давления насыщенных паров CaCO_3 и CaO над соответствующими твердыми фазами можно принять за постоянные величины. Пусть

$$\frac{p_{\text{CaO}}}{p_{\text{CaCO}_3}} = K'$$

тогда

$$K = K' \cdot p_{\text{CO}_2},$$

откуда

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{K}{K'} = \text{const.}$$

Последнее выражение показывает, что каждой данной температуре соответствует лишь одно строго определенное парциальное давление CO_2 . Это давление называют давлением диссоциации CaCO_3 или иногда упругостью диссоциации.

Давление диссоциации CaCO_3 в системе $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 500°C составляет лишь 0,11 мм рт. ст. При температуре 880°C $p_{\text{CO}_2} = 760$ мм рт. ст. При этой температуре начинается интенсивное разложение карбоната кальция.

§ 5. Фазовые равновесия. Фазовые равновесия представляют собой гетерогенные равновесия в процессах перехода веществ из одной фазы в другую без изменения химического состава фаз.

Фаза — это совокупность всех однородных внутри себя частей данной гетерогенной системы, одинаковых по химическому составу и свойствам и разделенных между собой физическими поверхностями раздела¹. При переходе через последние имеет место резкое скачкообразное изменение свойств веществ, образующих данную гетерогенную систему.

Простая (или чистая) фаза — это фаза, состоящая из одного химически индивидуального вещества (например, бензол в виде эмульсии в воде образует чистую фазу).

Смешанная фаза — это фаза, состоящая из двух или более химически индивидуальных веществ (например, смеси газов, спиртоводные смеси, растворы жидкие и твердые и т. д.).

Данная фаза может представлять собой или сплошную массу (например, вода в суспензии глины в воде), или же совокупность более или менее крупных частиц (например, все капельки воды, образующие туман в воздухе, в совокупности составляют одну фазу).

Составляющие вещества системы — это химически индивидуальные вещества, в совокупности образующие данную систему.

¹Здесь имеются в виду термодинамические свойства веществ, т. е. те из них, которые могут быть представлены в функции от давления или объема и температуры.

В химических системах некоторые составляющие вещества задаются нами, другие же образуются в результате химического процесса, протекающего в системе. В связи с этим составляющие вещества системы подразделяются на зависимые и независимые.

К числу независимых составляющих или компонентов системы относят химически индивидуальные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для определения состава как всей системы в целом, так и каждой из ее фаз. При этом количественное содержание отдельных компонентов системы можно в известных пределах произвольно изменять без изменения числа и характера сосуществующих фаз в системе.

Вещество, являющееся компонентом системы, может быть из нее выделено, причем оно в состоянии длительно существовать в изолированном виде. Катион натрия, например, в растворе NaCl не может считаться компонентом, так как он не может быть выделен из раствора в изолированном виде.

К числу зависимых составных частей системы относят химически индивидуальные вещества, образующиеся в системе в результате химического взаимодействия между независимыми составными частями ее.

В физических системах число компонентов равно числу составляющих ее веществ, так как последние не вступают между собой в химическое взаимодействие.

В химических системах число компонентов меньше числа составляющих ее веществ на число химических уравнений, по которым вещества, образующие систему, обратимо реагируют между собой при данных условиях существования системы.

Примеры. 1. Равновесная гетерогенная система NaCl кристаллический \rightleftharpoons насыщенный раствор NaCl в смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Система физическая. Составляющих веществ три (NaCl , H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Система трехкомпонентная.

2. Равновесная гетерогенная система



Система химическая. Составляющих веществ три. Число химических реакций в системе равно одному. Число компонентов системы равно $3 - 1 = 2$. Система двухкомпонентная.

Основные параметры, от которых зависит состояние равновесия между фазами в гетерогенных системах: температура, концентрации, а также (при наличии газо-парообразной фазы) давление.

В конденсированных системах, т. е. системах, состоящих только из твердых и жидких фаз, давление очень мало влияет на состояние равновесия в них. На состояние равновесия в этих системах практически будут влиять только температура и состав фаз системы (концентрация).

Независимые параметры системы — это те из них, которые

можно в известных пределах произвольно изменять, не изменяя при этом числа и вида фаз данной равновесной системы.

Число степеней свободы системы определяется числом независимых ее параметров, которые можно произвольно изменять, не изменяя числа фаз; оно определяется правилом фаз.

Число степеней свободы характеризует вариантность системы (см. стр. 134).

§ 6. Правило фаз. Правило фаз выражает количественную связь между числом фаз, сосуществующих в равновесной системе при определенных условиях, составом системы и числом независимых переменных, минимально необходимых для определения ее состояния. При этом под сосуществующими подразумеваются фазы, соприкасающиеся между собой и принимающие непосредственное участие в истинном равновесии.

Рассматривая равновесные системы, как определяемые тремя параметрами (температура, давление и концентрация), можно вывести следующее соотношение (в формуле приняты русские буквы):

$$\Phi + C = K + 2, \quad (9-2)$$

где: Φ — число фаз, C — число степеней свободы и K — число компонентов.

Формула (9-2) представляет собой математическое выражение правила фаз и может быть словесно выражена следующим образом:

В равновесной системе сумма чисел фаз и степеней свободы равна числу компонентов, увеличенному на два.

Из (9-2) получаем

$$\Phi = (K + 2) - C = (K - C) + 2, \quad (9-2a)$$

т. е. наибольшее число фаз, которое может существовать в равновесной системе, на две единицы больше разности между числом компонентов и числом степеней свободы. Например, равновесная система, представляющая собой насыщенный раствор соли, имеет два компонента (соль и вода, система физическая), одну степень свободы (температура). Таким образом, $K=2$, $C=1$. Согласно формуле (9-2a) получаем: $\Phi = (2-1) + 2 = 3$. Следовательно, максимальное число сосуществующих фаз в указанной системе равно трем, что и имеется в действительности (осадок соли — твердая фаза, водный раствор — жидкая фаза и пар — газообразная фаза).

Правило фаз обычно применяется так, что при заданном числе компонентов и фаз вычисляют число степеней свободы системы. Для этого из (9-2) получаем

$$C = (K + 2) - \Phi, \quad (9-2б)$$

г. е. число степеней свободы системы, находящейся в равновесии, равно увеличенному на два числу компонентов за вычетом числа фаз системы.

Например, для системы вода \rightleftharpoons пар имеем $\Phi=2$ (жидкость, пар), $K=1$ (вода) и число степеней свободы $C=(1+2)-2=1$. Следовательно, указанная система обладает лишь одной степенью свободы. Это значит, что из всего числа переменных, определяющих состояние данной системы (температура, давление), независимым является только одно (либо температура, либо давление). И действительно, каждой данной температуре соответствует строго определенное давление водяных паров и, наоборот, каждому наперед заданному давлению водяных паров соответствует строго определенная, и притом одна единственная температура.

Число степеней свободы определяет собой так называемую **вариантность** (изменчивость) системы. Если степень свободы равна единице, то систему называют **моновариантной**, при $C=2$ она **бивариантна**, при $C=3$ она **тривариантна** и т. д. Иногда гетерогенная система не имеет никакой степени свободы ($C=0$). Такая система называется **инвариантной** или **нонвариантной**.

В табл. 28 указано число степеней свободы различных систем при различных числах фаз и компонентов.

Из формулы правила фаз и данных таблицы можно сделать выводы.

1. Чем больше компонентов содержит система (при данном числе фаз), тем больше степень ее свободы.

2. Чем большее число фаз находится в равновесии между собой в системе (при данном числе компонентов), тем меньше число степеней свободы имеет система.

Правило фаз дано В. Гиббсом в 1876 г. Это правило всесторонне проверено и подтверждено на самых разнообразных системах Розебутом (1901). Правило фаз развито Н. С. Курнаковым в самостоятельный отдел науки — физико-химический анализ. А. В. Думанский впервые применил методы правила фаз к исследованию коллоидных систем.

В настоящее время правило фаз является руководящим принципом, лежащим в основе классификации и изучения гетерогенных систем. Оно имеет большое значение как критерий равновесного состояния систем и помогает в решении ряда производственных задач, связанных с процессами в химических многофазных системах.

Правило фаз приобрело большое практическое значение в ряде областей химии, химической технологии и в особенности металлургии (процессы восстановления руд, теория сплавов и т. д.), а также галургии (получение солей).

Число степеней свободы системы в зависимости от числа компонентов и фаз, согласно правилу фаз

Характер системы	Число			Примеры систем
	компонентов (K)	фаз (Ф)	степеней свободы (С)	
Системы одно-компонентные	1	1	2	Лед, вода или пар в отдельности
	1	2	1	Вода \rightleftharpoons пар; лед \rightleftharpoons пар; лед \rightleftharpoons вода
	1	3	0	Лед \rightleftharpoons вода \rightleftharpoons пар
Системы двух-компонентные (бинарные)	2	1	3	Смесь двух газов
	2	2	2	Ненасыщенный раствор соли \rightleftharpoons пар
	2	3	1	Насыщенный раствор вещества (осадок \rightleftharpoons раствор \rightleftharpoons пар)
	2	4	0	Криогидратные (эвтектические) системы: соль+вода (две твердые фазы \rightleftharpoons раствор \rightleftharpoons пар)
Системы трех-компонентные (тройные)	3	1	4	Смесь трех газов
	3	2	3	Раствор спирта и ацетона в воде (жидкая фаза \rightleftharpoons пар)
	3	3	2	Насыщенный раствор NaCl в смеси $H_2O + C_2H_5OH$ в присутствии твердой фазы NaCl (осадок \rightleftharpoons раствор \rightleftharpoons пар)
	3	4	1	Насыщенный раствор двух веществ в воде, содержащий в осадке оба вещества (две твердые фазы в осадке \rightleftharpoons раствор \rightleftharpoons пар)

§ 7. Диаграмма состояния воды. Условия равновесия гетерогенной системы могут быть наглядно представлены графически. Подобные графики называются диаграммами состояния, или фазовыми диаграммами.

Для того чтобы познакомиться с графическим методом исследования гетерогенных систем, рассмотрим простейший случай однокомпонентной системы, взяв в качестве примера воду.

Исходя из экспериментальных данных, в координатах p, T строят кривые, выражающие условия сосуществования различных фаз воды, помещенной в замкнутом пространстве (вода находится

в сосуде, из которого выкачан воздух; в этих условиях вода находится под давлением только своих паров)¹. Получаем диаграмму, представленную на рис. 31. Рассмотрим каждую кривую на этой диаграмме в отдельности.

Кривая DC выражает собой зависимость изменения давления насыщенного водяного пара от температуры. Она показывает, что давление пара быстро возрастает по мере повышения T . Одновременно с этим все точки кривой DC выражают условия равновесия между жидкой водой и ее насыщенным паром; вода и пар могут сосуществовать в равновесии при данной температуре лишь при

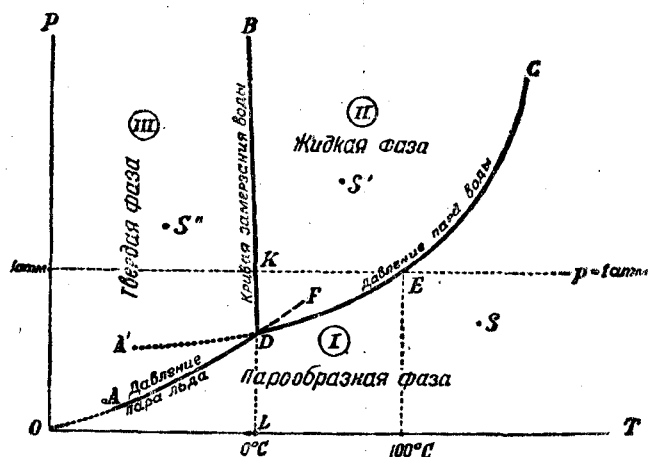


Рис. 31. Фазовая диаграмма воды (диаграмма состояния воды).

одном строго определенном давлении. Например, при температуре 100°C обе фазы находятся в равновесии только при давлении 760 мм рт. ст. (Точка E на кривой). При всяком ином давлении (при данной температуре) одна из фаз исчезает. Так, при $p > 760 \text{ мм}$ (что соответствует области, лежащей над кривой DC) пар конденсируется в воду, при $p < 760 \text{ мм}$ (что соответствует области, лежащей ниже кривой DC) вся жидкость превращается в пар.

Если бы мы пожелали изменить давление насыщенного пара над чистой водой, сохраняя при этом двухфазность системы (вода \rightleftharpoons пар), то это можно было бы выполнить лишь единственным путем — изменив температуру.

¹ Это — система однокомпонентная (один компонент — H_2O). Если же изучать фазовое равновесие воды в открытом сосуде, то здесь будет налицо второй компонент — воздух. Вода в этом случае будет находиться под давлением не только своих паров, но и атмосферы. Система вода \rightleftharpoons воздух, как двойная (бинарная), будет иметь три степени свободы и для графического представления ее состояния понадобится бы пространственная система координат (C, p, T -диаграмма).

В системе жидкость \rightleftharpoons пар мы имеем одну степень свободы, как это и вытекает из правила фаз: при $K=1$ и $\Phi=2$ получаем $C=(K+2)-\Phi=(1+2)-2=1$. Так, если задана температура T , то p определяется ординатой кривой в заданной точке T . Если же фиксировано p , то единственно возможное значение T находим по диаграмме подобным же образом.

Кривая DA выражает зависимость изменения давления насыщенного пара льда от температуры. Тот факт, что лед имеет свою, хотя бы и малую, упругость пара, доказывается опытным путем. Из повседневной жизни в указанном убеждает нас, например, факт высыхания белья на морозе, т. е. при температуре, заведомо исключающей возможность плавления льда; зимой наблюдается испарение снега и т. п.

Вообще, над всяким твердым телом, находящимся в замкнутом пространстве, так же как и над жидкостью, всегда имеется пар, насыщающий пространство. Давление этого пара может изменяться в широких пределах в зависимости от температуры¹.

Кривая DA выражает собой условие существования двухфазной системы лед \rightleftharpoons пар. Эта система обладает одной степенью свободы (можно произвольно изменять либо T , либо p).

Кривая давления пара льда не является продолжением кривой CD , выражающей давление пара воды. В точке D имеется излом, соответствующий переходу воды из жидкого состояния в твердое (кривая DA падает более резко, чем DC).

По поводу кривой DB необходимо отметить следующее. Из опыта известно, что если при температуре ниже 0° на лед производить достаточно сильное давление, то он начинает таять. Это доказывает, что температура замерзания воды по мере возрастания давления (до 2000 атм) понижается. Поэтому кривая DB , выражающая зависимость температуры плавления льда от давления, идет с наклоном в сторону оси ординат: чем ниже температура льда, тем более высокое давление надо применить для его плавления².

¹ Давление пара над твердым телом в большой степени зависит от природы этого тела. Например, давление паров йода при 16°C равно 0,15 мм рт. ст. Давление паров льда при -15°C равно 1,24 мм рт. ст. Твердые тела, давление паров которых значительно, могут перегоняться, не переходя в жидкое состояние (сублимация).

² Наклон кривой DB определяется характером вещества, а также строением жидкой и кристаллической фаз. Для таких веществ, как вода, чугун, висмут, серебро и некоторые другие, объем при затвердевании увеличивается (плотность уменьшается). Температура плавления таких веществ с повышением давления понижается (с повышением давления они плавятся легче), и кривая DB имеет наклон влево. У большинства же других веществ (свинец и др.) объем при затвердевании уменьшается (плотность увеличивается). Температура плавления таких веществ при повышении давления повышается (они плавятся при высоких давлениях труднее, чем при низких). Кривая DB на диаграмме для таких веществ имеет наклон вправо.

Влияние давления на точку плавления льда в общем невелико: при повышении давления на 140 атм она понижается на 1° . Поэтому наклон кривой DB незначителен¹.

Кривая DB выражает условия, при которых вода и лед находятся в равновесии (при различных температуре и давлении). Например, при $p=1$ атм указанное равновесие осуществляется при температуре 0° (точка K на кривой DB). Изменяется давление — смещается и температура, при которой возможно равновесие лед \rightleftharpoons вода. Следовательно, кривая DB также выражает собой систему с одной степенью свободы (независимое переменное одно: либо p , либо T).

Диаграмма состояния воды разделяется кривыми DA , DB и DC на три области, из которых каждая отвечает условиям существования однофазной системы, а именно:

I — область пара; кривые DA и DC ограничивают область давлений и температур, в пределах которых вода может существовать в виде одной только парообразной фазы;

II — область жидкой воды; кривые DB и DC ограничивают условия существования воды только в жидком виде (без парообразной и твердой фаз);

III — область льда; кривые DA и DB ограничивают область температур и давлений, при которых возможно существование льда без присутствия каких-либо других фаз.

Любая точка, расположенная внутри каждой из трех указанных областей, соответствует однофазной, а следовательно, бивариантной системе. Например, наметим в области *I* какую-либо точку S (см. рис. 31). В отношении этой точки мы вполне свободны в выборе обеих координат: значения p и T мы можем произвольно и независимо друг от друга изменять, не изменяя при этом количества фаз. Пределом подобных изменений температуры и давления служит кривая DC . Когда точка S сольется с указанной кривой, появится новая фаза — жидкая вода. Система из однофазной (пар) станет двухфазной (вода \rightleftharpoons пар), причем степень свободы тотчас же уменьшится на единицу (вместо бивариантной системы получим моновариантную, что характерно, как это было установлено выше, для любой точки, лежащей на кривой DC).

Далее, если точка S пересечет кривую DC и войдет в область *II* (займет, например, положение S'), то система снова станет однофазной (на этот раз жидкой). Мы опять получаем две степени свободы, т. е. можем в довольно широких пределах одновременно и независимо друг от друга изменять и p и T без изменения характера системы и числа фаз (сохраняется одна жидкая фаза). Когда точка S сольется с кривой DB , мы вторично попадаем в

¹ На графике точная шкала не соблюдается — для наглядности дан схематический рисунок.

область двухфазной системы (вода \rightleftharpoons лед) с одной степенью свободы.

Наконец, когда мы изменим p и T таким образом, чтобы они выражали координаты какой-либо точки S'' , лежащей в области III, то тем самым мы создаем условия, при которых вода полностью переходит в твердое состояние. Таким образом, мы снова попадаем в область однофазного состояния системы с двумя степенями свободы.

Кривые DA , DB и DC пересекаются между собой в точке D . В этой точке приходят в соприкосновение все три фазы: I — парообразная, II — жидкая и III — твердая. Координаты точки D соответствуют условиям температуры и давления, допускающим длительное сосуществование в изолированном от внешнего давления пространстве одновременно всех трех фаз воды: твердой, жидкой и парообразной. Эта особая точка получила название тройной точки. Следовательно, в тройной точке мы имеем однокомпонентную трехфазную систему, для которой, согласно правилу фаз, число степеней свободы равно нулю

$$K=1; \Phi=3; C=(K+2)-\Phi(1+2)-3=0.$$

Таким образом, тройная точка соответствует инвариантной системе. Координаты этой точки строго зафиксированы и не оставляют никакого выбора. Так, для воды те единственные условия температуры и давления, при которых могут длительно существовать одновременно все три фазы в одной равновесной гетерогенной системе, следующие: $p=4,579$ мм рт. ст.¹ и $T=+0,0098^\circ\text{C}$.

Всякое отклонение температуры или давления от величин, соответствующих тройной точке, непременно вызывает исчезновение одной из сосуществующих фаз. Так, повышение температуры без изменения давления приводит к превращению в пар твердой и жидкой фаз². Понижение же температуры (при том же давлении) вызывает, наоборот, переход жидкой и парообразной фаз в твердое состояние и т. д.

Такого же рода обобщенные диаграммы состояния, как это представлено на рис. 31 для воды, могут быть составлены и для всякого иного химически индивидуального вещества. В них площади, линии и точки выражают условия равновесия фаз в зависимости от температуры и давления.

¹ Точка D представляет собой точку замерзания воды не при атмосферном давлении, а при давлении только паров тающего льда, находящегося в безвоздушном пространстве. Это давление равно 4,579 мм. рт. ст.

² Если вещество находится под давлением, меньшим, чем в тройной точке, то его нельзя расплавить путем повышения температуры: оно непосредственно перейдет в пар (сублимирует). Это видно из рисунка. Примером твердого вещества, сублимирующего при обычном давлении ($p=1$ атм), может служить «сухой лед», представляющий собой твердый угольный ангидрид (CO_2).

Наконец отметим, что, кроме обычного льда, условия существования которого отражены на диаграмме (до $p=2000$ атм), установлены и другие кристаллические модификации льда, устойчивые при очень больших давлениях. Так, установлены еще три особые формы льда, обозначаемые, как лед II, лед III и лед IV. Далее, при помощи давлений порядка 22 000 атм, открыты еще две особые модификации льда: лед V и лед VI. Все эти модификации плавятся при различной температуре (в зависимости от давления). Так, например, лед VI при давлении 20 670 атм плавится при температуре 76,35°C. В последнее время установили, что существует еще и лед VII.

Существование льда VII прослежено до давления в 39 000 атм, при котором он плавится при температуре +192°C. Удельный вес этого льда близок к 1,5. При переходе воды в лед VII объем системы уменьшается (плотность повышается). В этом случае повышение давления способствует не плавлению льда, а замерзанию воды (аналогично тому, как это имеет место у большинства веществ).

Тройная точка в системе лед VI \rightleftharpoons лед VII \rightleftharpoons жидкая вода лежит при $t=+82^\circ$ и давлении $p=22\,000$ атм.

ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЭЛЕКТРОЛИЗА

§ 1. Два рода проводников электрического тока. Принято различать проводники первого и второго рода.

К числу проводников первого рода относятся все металлы, их сплавы, уголь, графит. Электропроводность этих материалов обусловлена электронами (электронная проводимость). Прохождение электрического тока не влечет за собой химического превращения материала проводников первого рода. При повышении температуры электропроводность металлов уменьшается (возрастает сопротивление). У угля и графита наблюдается обратная картина.

К числу проводников второго рода относятся растворы и расплавы электролитов. Электричество по проводнику переносится ионами, т. е. сопровождается перемещением не электронов, а более крупных частиц — ионов (ионная проводимость). С повышением температуры электропроводность проводников второго рода повышается.

В последнее время большое значение получили так называемые полупроводники. К их числу относятся закись меди (Cu_2O), окись цинка (ZnO), сернистый свинец (PbS) и др. Характерная особенность этих материалов состоит в том, что при низкой температуре они почти не проводят электрический ток (по величинам сопротивления приближаются к изоляторам); при повышении же температуры их электропроводность резко возрастает, они становятся проводниками. Полупроводниковые приборы в настоящее время находят все возрастающее применение (выпрямление тока, чувствительное измерение температур, превращение тепловой энергии непосредственно в электрическую и т. д.; широкое применение полупроводники получают в радиотехнике).

§ 2. Электролиз. Поместим в U-образную трубку из жаростойкого стекла одно из ионных соединений — хлористый свинец PbCl_2 . Расплавим это соединение. При этом электрически заряженные ионы свинца (Pb^{++}) и хлора (Cl^-) приобретут тепловое (кинетическое) движение, характерное для жидкого состояния. Теперь пропустим через расплав электрический ток (рис. 32). На отрицательном электроде (катоде) будет идти восстановление свинца (за счет электронов тока) $\text{Pb}^{++} + 2e = \text{Pb}$. Расплавленный

металлический свинец накапливается на дне U-образной трубки. На положительном электроде (аноде) выделяется газообразный хлор ($\text{Cl}^- - e = \text{Cl}$; $2\text{Cl} = \text{Cl}_2$). Мы видим, что хлористый свинец под воздействием электрического тока разложился на простые вещества: свинец и хлор, причем здесь имел место окислительно-восстановительный процесс. Аналогичное наблюдается и при прохождении тока через другие электролиты (расплавленные или растворенные). Подобный процесс получил название электролиза.

Таким образом, электролиз представляет собой электронный процесс окисления-восстановления ионов электролита за счет электрической энергии с выделением на электродах электрически нейтральных частиц (атомов или молекул).

На катоде положительно заряженные ионы (катионы) присоединяют электроны, т. е. восстанавливаются до электронейтрального состояния.

На аноде отрицательно заряженные ионы (анионы) отдают свои избыточные электроны, т. е. окисляются до электронейтрального состояния.

Изучая явления электролиза, Фарадей (1834) на основе опытных данных вывел следующие законы.

1. *Количества веществ, выделяющихся при электролизе*

на аноде и катоде, прямо пропорциональны количеству протекающего электричества.

2. *При разложении различных электролитов одинаковые количества электричества выделяют на электродах количества веществ, пропорциональные их химическим эквивалентам.*

Например, при прохождении через электролит одинаковых количеств электричества при электролизе соли двухвалентной меди на катоде будет получено металла в два раза меньше, чем при электролизе одновалентной (грамм-эквивалент Cu^{++} весит $64 : 2 = 32$ г, а грамм-эквивалент Cu^+ весит $64 : 1 = 64$ г).

Законы Фарадея легко объясняются с точки зрения электронных процессов. Рассмотрим в качестве примера электролиз водного раствора HCl . В этом растворе водород находится в виде положительного одновалентного иона. Для того чтобы ион H^+ превратился в электронейтральный атом водорода, необходимо, чтобы каждый ион водорода присоединил по одному электрону (процесс восстановления). Это и осуществляется при электролизе на катоде за счет электронов электрического тока. Хлор содержится в ра-

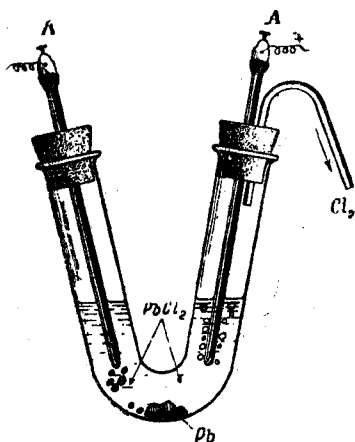
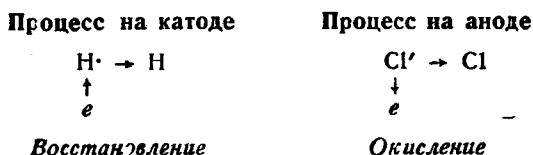


Рис. 32. Электролиз расплавленного хлористого свинца.

створе в виде отрицательно заряженных частиц — анионов Cl' . Для того чтобы эти частицы превратились в электронейтральные атомы газообразного хлора, каждая частица Cl' должна потерять по одному электрону. Это и осуществляется при электролизе на аноде за счет энергии источника электрического тока (процесс окисления).

Сказанное выше можно представить следующей схемой (e — электрон):



Грамм-атом любого элемента, как известно из общей химии, содержит округленно $6 \cdot 10^{23}$ отдельных атомов (число Авогадро). Для того чтобы восстановить указанное число атомов на катоде, должно быть отдано ионам водорода такое же число электронов, т. е. $6 \cdot 10^{23}$. Заряд указанного числа электронов называется фарадеем и обозначается буквой F . Заряд фарадея в кулонах легко подсчитать, он равен

$$F = e \cdot N = 96\,500 \text{ кулонов}^1,$$

где e — заряд электрона, а N — число Авогадро.

Для того чтобы на аноде восстановить грамм-атом хлора ($6 \cdot 10^{23}$ ионов Cl'), от указанного числа ионов этого элемента, очевидно, должно быть отнято $6 \cdot 10^{23}$ электронов, т. е. также один фарадей.

Из изложенного вытекает, что при «прохождении» через раствор HCl одного фарадея электричества на электродах выделяется в виде простых веществ по одному грамм-атому водорода и хлора. Для выделения на катоде одновалентных элементов — Na^+ (например, из NaCl) или K^+ (из KNO_3) и т. д. каждый раз необходимо пропускать через электролит 1 фарадей электричества.

При электролизе же, например, хлористого магния для выделения на катоде 1 атома Mg потребуется «прохождение» уже двух электронов. В соответствии с этим для выделения 1 грамм-атома Mg требуется 2 фарадея, для выделения 1 грамм-атома алюминия — 3 фарадея и т. д. Если же через раствор пропускать каждый раз по одному фарадею, то на катоде выделяется 1 грамм-атом H , $\frac{1}{2}$ грамм-атома Mg , $\frac{1}{3}$ грамм-атома Al , т. е. каждый раз по одному грамм-эквиваленту элемента. Следовательно, согласно законам Фарадея, при «прохождении» 1 фарадея, т. е. 96 500 кулонов, электричества через раствор электролита на электродах выделяется по одному грамм-эквиваленту вещества.

¹ Более точно $F = 96\,493$ кулонам.

Закон Фарадея можно выразить следующей формулой:

$$m = \frac{Z}{F} \cdot q, \quad (10-1)$$

где: m — количество вещества в граммах, выделившееся на электроде в процессе электролиза; Z — грамм-эквивалент данного элемента; $q = I\tau$ — число кулонов электричества, протекших через электролит; I — сила тока в амперах; τ — продолжительность электролиза в секундах и F — фарадей (96 500 кулонов).

Величина $\frac{Z}{F}$ в формуле (10—1) дает весовое количество элемента или радикала, выделяющееся на электроде при прохождении через раствор одного кулона электричества. Эта величина называется электрохимическим эквивалентом и обозначается буквой α .

Между электрохимическим (α) и химическим (z -экв) эквивалентами существуют следующие соотношения:

$$1 \text{ } z\text{-экв} = \alpha F = 96\,500 \alpha \text{ } (z); \quad \alpha = z\text{-экв} / 96\,500 \text{ } (z).$$

На практике электрохимические эквиваленты часто выражают в z/a -ч. Так как $F = 96\,500 \text{ } a\text{-сек}^* = 26,8 \text{ } a\text{-ч}$, то

$$\alpha = \frac{z\text{-экв}}{26,8} \text{ } z/a\text{-ч}.$$

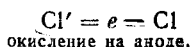
Электрохимические эквиваленты некоторых ионов

	Ag ⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	H ⁺	OH ⁻
мг/ a -сек	1,1180	0,0932	0,2893	0,1928	0,01045	0,1771
г/ a -ч	4,025	0,335	1,042	0,694	0,0376	0,6346

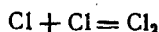
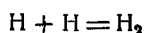
§ 3. Первичные и вторичные процессы при электролизе. В электролизе следует различать первичные и вторичные процессы. Первичными являются собственно электронные процессы окисления-восстановления, вызывающие изменение заряда иона и протекающие за счет энергии электрического тока. Образовавшиеся таким путем электронейтральные частицы часто претерпевают вторичные изменения.

Пример. При электролизе соляной кислоты наблюдается выделение газообразных H_2 и Cl_2 . Образование этих газов идет в две стадии

Первичный процесс



Вторичный процесс



* ампер-секунда (a -сек) = кулону; ампер-час (a -ч) = 3600 a -сек = 3600 кулонам.

При электролизе вторичные процессы не происходят в том случае, если вещества на электродах выделяются в такой форме, в которой они могут существовать самостоятельно, причем эти вещества не взаимодействуют ни с материалом электродов, ни с растворителем (электролиз водного раствора хлористой меди при графитовых электродах). При получении щелочных и щелочноземельных металлов (натрия, калия, магния и т. п.), во избежание вторичных процессов, электролиз проводят в безводных средах, применяя расплавленные соли. Алюминий получают электролизом раствора окиси алюминия (боксит) в расплавленном криолите (криолит — минерал состава $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$).

В большинстве же случаев при электролизе имеют место более или менее сложные вторичные процессы.

Вторичные процессы при электролизе часто используются при получении ряда веществ электрохимическим путем.

§ 4. Области применения электролиза. Укажем важнейшие области применения электролиза.

1. Гальваностегия — электрохимический способ покрытия одного металла другим (золочение, серебрение, никелирование и т. д.).

2. Гальванопластика — электрохимический способ получения точных металлических копий с рельефных предметов (медалей, монет и т. п.).

3. Электрометаллургия — получение чистых металлов электролизом их соединений (из руд, ископаемых минералов).

4. Рафинирование металлов — получение чистых металлов электрохимическим путем. Например, выплавленная из руды медь недостаточно чиста (черновая медь). Для рафинирования брусок неочищенной меди делают анодом, а в качестве катода берут тонкую пластинку из чистого металла. Электроды опускают в раствор медного купороса (ванну). При электролизе на катоде выделяется чистая медь за счет растворения металла анода, а все примеси падают на дно электролитной ванны, образуя так называемый шлам.

5. Получение химических препаратов. Путем электролиза в настоящее время получают очень много различных химических соединений: щелочи, гипохлориты, соду, бертолетову соль и т. д.

6. Очистка воды. В последнее время приобретает большое значение электрохимическая очистка воды. Она достигается удалением находящихся в воде солей электролизом.

Кроме того, электролиз приобретает все возрастающее значение в аналитической химии, при электролитической полировке металлов (путем анодной обработки Cu, Ni, Fe и других металлов в ваннах особого состава) и т. д.

Вопросы электролиза относятся к очень важному разделу физической химии — к электрохимии.

Наряду с процессами электролиза электрохимия изучает химические источники электрической энергии, электропроводность растворов, вопросы коррозии металлов, электрохимические способы получения важных для народного хозяйства веществ и т. д.

Электрохимия обязана своим развитием замечательным трудам русских химиков. Так, В. В. Петров (1803) ранее Фарадея и Деви опубликовал свои работы по электролизу ряда химических соединений (окислов ртути, свинца, олова, воды и др.), который он осуществлял при помощи огромной батареи (Вольтова столба), состоявшей из 4200 медных и цинковых кружков. Гротгус еще в 1805 г. высказал мысль, что химические процессы по существу являются электрическими. Якоби (1837) открыл гальванопластику. Он обоснованно писал: «Гальванопластика исключительно принадлежит России; здесь она получила свое начало и образование».

И. А. Каблуковым проведены важные исследования в области электрохимии неводных растворов.

В последнее время всеобщее признание получили труды наших выдающихся электрохимиков — Кистяковского, Изгарышева, Фрумкина и его школы. Вопросы коррозии металлов и борьба с ней с успехом разрабатывались у нас Акимовым.

§ 5. Электропроводность. Проводник, по которому идет ток, представляет для последнего определенное сопротивление. Единицей сопротивления проводников служит о.м. Это — сопротивление столба ртути длиной 106,3 см и площадью сечения 1 мм² при 0°.

Для характеристики различных материалов вводится понятие удельное сопротивление — сопротивление электрическому току, которое оказывает брусок материала, имеющий длину 1 см и сечение 1 см²*. Удельное сопротивление обозначается греческой буквой ρ (ро).

Сопротивление проводника R (в омах) равно

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (10-2)$$

где l — его длина в см и S — поперечное сечение в см². Отсюда $\rho = R \frac{S}{l} [о.м.] \cdot \frac{[см^2]}{[см]}$. Следовательно, размерность удельного сопротивления ρ — $[о.м.] \cdot [см]$.

Когда речь идет о растворах электролитов, то чаще говорят не о сопротивлении, а об электропроводности раствора.

* В технике в качестве удельного обычно принимают сопротивление проволоки или столбика материала длиной 1 м при сечении 1 мм². Это сопротивление в 10 000 раз больше, чем сопротивление бруска материала в 1 см³.

Под последней при этом подразумевают величину, обратную сопротивлению

$$L = \frac{1}{R} [\text{ом}^{-1}], \quad (10-3)$$

где L — электропроводность.

Электропроводность выражают в «обратных омах». Эту величину иногда называют также «мо» ($\text{мо} = \frac{1}{\text{ом}} = \text{ом}^{-1}$).

Согласно закону Ома между силой тока I , сопротивлением R и разностью потенциалов V имеются следующие соотношения:

$$I = \frac{V}{R} \quad (10-4)$$

$$R = \frac{V}{I}, \quad (10-4a)$$

откуда для электропроводности получаем

$$L = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}. \quad (10-5)$$

Из последнего выражения следует, что электропроводность материала характеризуется силой тока в амперах при разности потенциалов на концах проводника 1 вольт.

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью. Между указанными величинами существует следующее соотношение:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (10-6)$$

где ρ — удельное сопротивление, а κ (каппа) — удельная электропроводность, размерность которой $[\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$.

Удельная электропроводность представляет собой электропроводность проводника длиной 1 см при поперечном сечении 1 см².

Пример. Удельное сопротивление некоторого образца воды при 18° равно $\rho = 2 \cdot 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Удельная электропроводность этого образца воды будет равна

$$\kappa = \frac{1}{2 \cdot 10^6} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Это значит, что если мы опустим в такую воду два электрода с площадью 1 см² каждый, то при расстоянии между электродами 1 см при разности потенциалов 1 вольт сила тока будет равна $5 \cdot 10^{-7}$ ампера (при 18°).

Удельная электропроводность расплавленных солей обычно лежит в пределах $1-3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В табл. 29 приведены величины удельной электропроводности для растворов некоторых электролитов.

Таблица 29

Удельная электропроводность растворов некоторых электролитов (при 18°) в $[\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$.

Концентрация раствора в %	KCl	NaCl	NaOH	H ₂ SO ₄
5	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,19	0,21
10	0,14	0,12	0,31	0,39
15	0,2	0,16	—	0,54

Удельная электропроводность чистой воды равна $3,84 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 18°). Она очень быстро возрастает при попадании в воду малейших примесей. Одного соприкосновения с воздухом достаточно, чтобы электропроводность воды значительно поднялась (влияние в первую очередь CO₂). При попадании в воду незначительных количеств электролитов электропроводность воды резко повышается.

Общая электропроводность данного проводника прямо пропорциональна площади поперечного сечения его S и обратно пропорциональна длине l .

$$L = \kappa \frac{S}{l}. \quad (10-7)$$

При применении жидких электролитов S в формуле (10-5) обозначает поверхность каждого из пластинчатых электродов в квадратных сантиметрах, опущенных в ванну с раствором электролита, а l — расстояние между ними в сантиметрах (рис. 33). Электрический ток проходит между электродами в слое S/S . Остальная масса раствора здесь роли не играет.

Электропроводность вещества определяется количеством ионов, которые пересекут площадь поперечного сечения проводника в единицу времени. Это количество зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются следующие.

1. Концентрация ионов C_i , т. е. число их, заключающееся в единице объема раствора. Она зависит от концентрации электролита C (в г-мол/л) и степени его диссоциации.

$$C_i = C \cdot \alpha \cdot k [\text{г-ион/л}]. \quad (10-8)$$

В этой формуле k обозначает число ионов данного вида, образующихся при диссоциации молекулы электролита. Например, для ионов алюминия (Al⁺⁺⁺) при диссоциации соли Al₂(SO₄)₃ в водном растворе $k=2$, а для SO₄⁼⁼-ионов $k=3$.

2. Скорость движения ионов. Ионы различных электролитов движутся в электрическом поле с различной скоростью. Эту скорость выражают в *см/сек* при падении потенциала в 1 в на каждый сантиметр длины (величина *в/см* представляет собой градиент потенциала). Таким образом, размерность электропроводности иона следующая:

$$\left[\frac{\text{скорость}}{\text{градиент потенциала}} \right] = \left[\frac{\text{см/сек}}{\text{в/см}} \right] = [\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \text{в}^{-1}]$$

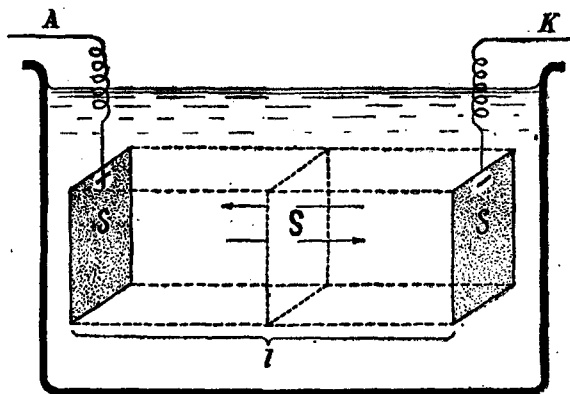


Рис. 33. Схема электропроводности раствора электролита.

В табл. 30 приведены абсолютные скорости для некоторых ионов в водных средах.

Таблица 30

Скорость движения ионов некоторых электролитов (в *см/сек*) при 18° и градиенте потенциала 1 в/см

Катионы		Анионы	
H ⁺	32,7·10 ⁻⁴	OH ⁻	18,7·10 ⁻⁴
Li ⁺	3,5·10 ⁻⁴	Cl ⁻	6,85·10 ⁻⁴
Na ⁺	4,6·10 ⁻⁴	J ⁻	6,95·10 ⁻⁴
K ⁺	6,75·10 ⁻⁴	NO ₃ ⁻	6,4 ·10 ⁻⁴
NH ₄ ⁺	6,7 ·10 ⁻⁴	MnO ₄ ⁻	5,6 ·10 ⁻⁴

Приведенные данные говорят об общей малой скорости передвижения ионов при прохождении электрического тока. Например, ион водорода в водной среде движется приблизительно в сто миллионов раз медленнее, чем молекула H₂ в газообразной

среде. Причина этого лежит в гидратации ионов и в огромном сопротивлении среды (растворителя). Далее из таблицы видно, что наибольшей быстротой движения обладают катион водорода H^+ и гидроксил-ион OH^- . С этим связана наблюдаемая на опыте более высокая удельная электропроводность растворов кислот и щелочей, сравнительно с растворами солей той же ионной концентрации.

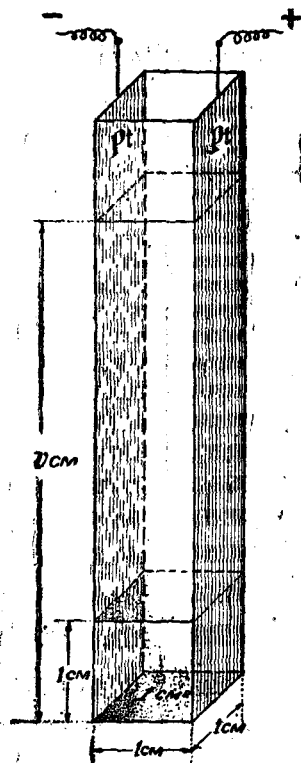


Рис. 34. Схематическое изображение связи удельной и эквивалентной электропроводностей.

3. Температура раствора. Этот фактор оказывает сложное влияние. При повышении температуры скорость движения ионов возрастает, вязкость среды убывает. Изменяется и степень диссоциации электролита. Все это влияет на электропроводность электролита. В общем опытным путем установлено, что при нагревании электропроводность проводников второго рода в среднем возрастает на 2% на каждый градус.

4. Валентность (заряд) иона. Чем выше заряд иона, тем большее количество электричества он «переносит» с одного электрода на другой. Так, например, каждый двухвалентный анион отдает аноду два электрона, а одновалентный — только один.

Итак, электропроводность раствора электролитов в основном зависит от следующих факторов:

1. От числа свободных гидратированных ионов электролита, заключающихся в единице объема раствора, т. е. от частичной концентрации их.

2. От скорости перемещения ионов в электрическом поле, которая, в свою очередь, зависит от природы иона и от температуры раствора.

3. От валентности иона.

§ 6. Эквивалентная электропроводность. Представим себе высокий сосуд, имеющий квадратное сечение со стороны, равной 1 см. Две взаимно противоположные стенки сосуда сделаны из платины и служат электродами, две другие — стеклянные (рис. 34). Ширина электродов по всей высоте одинаковая и равна 1 см. Расстояние между электродами также везде выдерживается точно 1 см. Высота сосуда предполагается произвольно большой.

Возьмем раствор, содержащий m г электролита в v см³ раствора. Нальем в сосуд 1 см³ этой жидкости. Так как площадь основания сосуда равна 1 см², то раствор в сосуде по высоте займет

1 см. Электропроводность такого слоя жидкости представляет собой удельную электропроводность, обозначенную нами через κ . Если в тот же сосуд налить 5 или 10 и т. д. см³ раствора, то общая электропроводность его, очевидно, будет соответственно равна 5 κ или 10 κ и т. д.

Если в сосуд налить v см³ раствора, содержащих по условию грамм-эквивалент электролита, то электропроводность всего объема жидкости будет называться эквивалентной. Она обозначается через λ_v . Таким образом,

эквивалентной называется электропроводность столба раствора, содержащего 1 г-экв электролита, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 см.

Как видно из рис. 34, объем v см³ раствора в сосуде при площади основания в 1 см² будет иметь вид столба жидкости высотой v см. Так как электропроводность столба жидкости высотой 1 см равна удельной (т. е. κ), то общая электропроводность v см³ жидкости численно будет равна κv . Следовательно,

$$\lambda_v = \kappa \cdot v, \quad (10-9)$$

где v выражено в сантиметрах.

Число, указывающее, какое количество кубических сантиметров раствора надо взять для того, чтобы в нем заключался 1 г-экв растворенного электролита, называется разведением. В нашем примере разведение равно v [см³/г-экв]. Учтя это, формулу (10-9) можно прочесть так:

эквивалентная электропроводность раствора электролита равна его удельной электропроводности, умноженной на разведение, выраженное в см³ на г-экв электролита.

На практике разведение обычно выражают в [л/г-экв]. Разведение V л/г-экв*, очевидно, равно разведению 1000 V см³/г-экв. В связи с этим формулу (10-9) можем записать так:

$$\lambda_v = \kappa \cdot 1000 \cdot V [\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}], \quad (10-9a)$$

или

$$\left[\frac{\text{кулон}}{\text{г-экв}} \cdot \frac{\text{см}}{\text{сек}} \cdot \frac{1}{\text{в/см}} \right].$$

§ 7. Влияние разбавления раствора. Удельная электропроводность при повышении разведения, т. е. при разбавлении раствора, сначала повышается, достигая некоторого максимума, а затем падает (рис. 35). Это объясняется следующим. Удельная электропроводность, относимая всегда к 1 см³ раствора, непосредственно зависит от количества ионов в единице объема жидкости (т. е. от частичной концентрации ионов в ней.). При разбавлении же раствора электролита в нем протекают два взаимно противо-

* Для одно-одновалентных электролитов (типа $K + AlI^-$, например, KCl , $NaCl$, HNO_3 и т. п.) грамм-эквивалент (г-экв) и грамм-молекула (г-мол) равны между собой. Для таких электролитов размерность разведения может быть принята также [см³/г-мол] и [л/г-мол].

ложных процесса, налагающихся друг на друга: весовая концентрация электролита понижается, а степень диссоциации его

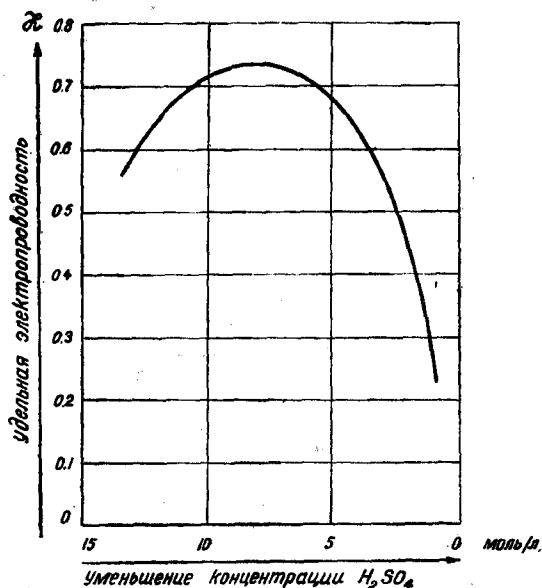


Рис. 35. Кривая изменения удельной электропроводности раствора серной кислоты при разбавлении.

α повышается. При первых стадиях разбавления ионизация обгоняет понижение весовой концентрации, причем количество ионов в единице объема раствора возрастает. Вследствие этого κ увеличивается. Когда наступает полная ионизация электролита, и α становится равной единице (или 100%), κ достигает максимума. При дальнейшем разбавлении количество ионов в единице объема раствора понижается и κ убывает.

Иначе обстоит дело с эквивалентной электропроводностью.

Так как здесь, согласно определению, измеряется электропроводность всего объема раствора, содержащего 1 г-экв электролита целиком, то уменьшение весовой концентрации раствора при его разбавлении в этом случае роли не играет. Сказывается только увеличение степени ионизации. Чем сильнее разбавление, тем степень ионизации выше и тем больше ионов во всем объеме раствора. В связи с этим эквивалентная электропроводность с разбавлением раствора всегда возрастает (рис. 36). При достаточно большом разведении наступает полная диссоциация электролита ($\alpha=1$, или 100%). В этот момент эквивалентная электропроводность достигает максимума. Дальнейшее разбавление раствора уже не изменяет указанную электропроводность, так как теперь количество ионов в жидкости уже остается неизменным.

То разведение, при котором степень диссоциации данного электролита становится равной 100%, называется «бесконечным». Достигаемая при этом предельная величина эквивалентной электропроводности называется «эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении» и обозначается через λ_∞ (рис. 36, кривая I).

У различных электролитов изменение эквивалентной электропроводности с разбавлением идет неодинаково. У сильных элек-

тролитов (HCl , NaOH , KNO_3 и т. п.) λ_v возрастает довольно быстро, обычно достигая λ_∞ при разведении 10 000 (табл. 31). У слабых же электролитов (CH_3COOH , NH_4OH , HCN и т. п.) λ_v непрерывно возрастает при всех доступных исследованию разведениях (см. табл. 31 и рис. 36, кривая II). λ_∞ для таких

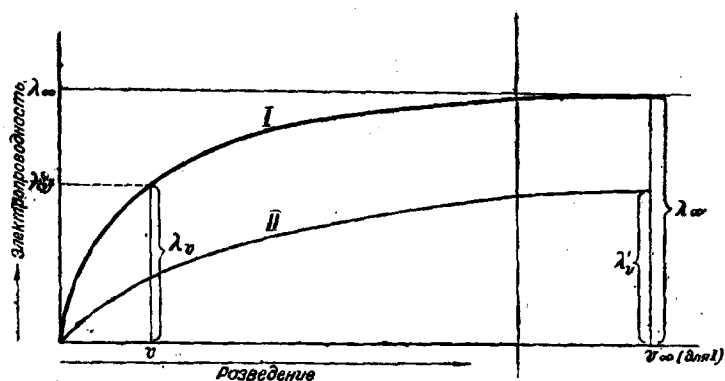


Рис. 36. Кривые изменения эквивалентной электропроводности в зависимости от разбавления для сильного (I) и слабого (II) электролита.

электролитов находят косвенным путем (см. ниже закон Кольрауша).

Таблица 31

Изменение эквивалентной электропроводности сильного (KCl) и слабого (CH_3COOH) электролитов в результате разбавления раствора (при 18°)

Концентрация раствора C в г-эков/л	Разведение раствора V в л/г-эков	Эквивалентная электропроводность λ_v в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / \text{г-эков} \cdot \text{см}^{-1}$	
		KCl	CH_3COOH
1	1	98,27	1,32
0,1	10	112,03	4,6
0,01	100	122,43	14,3
0,001	1000	127,34	41,0
0,0001	10000	129,07	107,0

§ 8. Закон Кольрауша. Изучая эквивалентную электропроводность различных электролитов при бесконечном разведении, Кольрауш обратил внимание на то, что катионы и анионы проводят электричество независимо друг от друга. Отсюда возникает возможность рассматривать λ_∞ , как свойство суммарное (аддитивное).

Обозначим долю эквивалентной электропроводности, приходящуюся на катионы, через l_k , а долю, приходящуюся на анионы, — через l_a . Тогда, согласно Кольраушу, получается:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a. \quad (10-10)$$

Эта формула выражает собой закон Кольрауша, называемый также законом аддитивности электропроводности.

Величины электропроводностей ионов l_k и l_a названы электропроводностями и соответственно катиона и аниона. Учитывая это, закон Кольрауша можно сформулировать также следующим образом:

Эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разведении равна сумме электропроводностей катиона и аниона данного электролита.

Величины электропроводностей ионов вычислены Кольраушем из сопоставления эквивалентных электропроводностей различных электролитов при бесконечном разведении. Соответствующие данные приведены в табл. 32.

Таблица 32

Электропроводность ионов в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / \text{г-экв} \cdot \text{см}^{-3}$ в водном растворе (при 18°C)

Катионы	l_k	Анионы	l_a
H ⁺	315,0	ОН'	174,0
Na ⁺	42,6	Cl'	66,3
K ⁺	63,5	NO ₃ '	62,6
Ag ⁺	52,3	CH ₃ COO'	35,0
NH ₄ ⁺	64,4	$\frac{1}{2} \text{SO}_4''$	68,7
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{++}$	45,0	MnO ₄ '	53,5
$\frac{1}{3} \text{Fe}^{+++}$	61		

Числовые значения электропроводности в настоящее время найдены для всех ионов и сведены в специальную таблицу. Пользуясь этой таблицей, можно определить λ_{∞} электролита простым подсчетом. Например, λ_{∞} для раствора NaCl равна $l_{\text{Na}^+} + l_{\text{Cl}^-} = 42,6 + 66,3 = 108,9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / \text{г-экв} \cdot \text{см}^{-3}$. Величины, подсчитываемые по формуле Кольрауша, хорошо совпадают с опытными данными.

Закон Кольрауша дает возможность подсчитать λ_{∞} для слабых электролитов, которую, как отмечено выше, затруднительно находить опытным путем. Например, для уксусной кислоты (CH₃COOH)

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{CH}_3\text{COO}'} + l_{\text{H}^+} = 35 + 315 = 350 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / \text{г-экв} \cdot \text{см}^{-3}.$$

Сопоставляя электропроводности отдельных ионов между собой, согласно данным табл. 32, видим, что ионы H⁺ и OH⁻ выделяются наибольшими величинами электропроводностей.

Этим объясняется лучшая электропроводность кислот и щелочей по сравнению с солями в эквивалентных растворах.

Величина электропроводности тесно связана с электроподвижностью ионов и пропорциональна ей:

$$l_k = F \cdot u_k \quad (10-11)$$

$$l_a = F \cdot u_a \quad (10-11a)$$

В этих формулах u_k и u_a — электроподвижности соответственно катиона и аниона в $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1} / \text{в} \cdot \text{см}^{-1}$, а F — коэффициент пропорциональности, равный 96500 кулонам/г-экв · ион (1 фарадей). Таким образом, электропроводность данного иона (l_k, l_a) численно в 96500 раз больше подвижности (u_k, u_a).

Пользуясь приведенными соотношениями, можно по известной электропроводности иона вычислять подвижность его. Например,

$$\text{мер, } l_{\text{H}^+} = 315 \text{ и } u_{\text{H}^+} = \frac{315}{96500} = 0,00327 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} / \text{в} \cdot \text{см}^{-1}. \text{ Если}$$

известна абсолютная скорость иона, то по тем же соотношениям можно, наоборот, вычислять его электропроводность.

При повышении температуры электропроводность ионов возрастает. Например, эти величины для катиона натрия и аниона хлора с нагреванием раствора повышаются следующим образом:

Температура °C	0	18	100
l_{Na^+}	21,1	42,6	152,0
l_{Cl^-}	41,6	66,3	208,0

Этим объясняется повышение электропроводности растворов электролитов с повышением температуры. Повышение подвижности, являющееся результатом увеличения скорости движения ионов, в первую очередь объясняется понижением вязкости среды с ростом температуры, а также усилением кинетического движения ионов.

§ 9. Формула Аррениуса. Постепенное увеличение эквивалентной электропроводности по мере разбавления раствора оказалось аналогичным возрастанию коэффициента Вант-Гоффа i для тех же растворов по криоскопическим и эбуллиоскопическим определениям. Аррениус объяснил это постепенным увеличением количества ионов в растворе. Он считал, что эквивалентная электропроводность при данном разведении λ_v пропорциональна степени диссоциации α электролита в этом растворе:

$$\lambda_v = K \cdot \alpha. \quad (10-12)$$

В этой формуле K — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы электролита. При бесконечном разведении раствора электролит полностью распадается на ионы. В этом случае $\alpha = 1$. Тогда из формулы (10-12) получаем

$$\lambda_{\infty} = K.$$

Следовательно, коэффициент пропорциональности K представляет собой эквивалентную электропроводность данного электролита при бесконечном разбавлении. Заменив в формуле (10—12) K на λ_{∞} , получаем

$$\lambda_v = \lambda_{\infty} \cdot \alpha,$$

откуда выводим формулу Аррениуса

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}. \quad (10-13)$$

Таким образом, степень электролитической диссоциации электролита при данном разведении равна отношению эквивалентной электропроводности при этом разведении к эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении.

λ_v легко определяется опытным путем, λ_{∞} рассчитывают по таблицам (согласно закону Колляуша). Взяв отношение этих величин, находим α . Таким образом, формула Аррениуса дает практический метод определения степени ионизации электролита.

Пример. Эквивалентная электропроводность децинормального раствора уксусной кислоты найдена равной $\lambda_v=4,6$ (при 18°); λ_{∞} указанной кислоты при той же температуре равна 350. Отсюда $\alpha=4,6:350=0,0132$. Следовательно, степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 N растворе равна 0,0132, или 1,32%.

§ 10. Методы определения, основанные на измерении электропроводности. Изучение электропроводности растворов имеет не только большое теоретическое значение, но и позволяет решать ряд практических задач.

Так, контроль производства по степени кислотности или щелочности сырья, полуфабрикатов и готовой продукции имеет большое значение в ряде производств и в частности в пищевом (кислотность теста и хлеба, пива, соков, щелочность пряников и т. п.). В то же время определять эти показатели методом титрования с применением обычных индикаторов крайне затруднительно (при приготовлении проб для титрования получаются мутные или окрашенные среды, почти лишаящие возможности пользоваться индикаторами). Метод электропроводности здесь может оказаться очень полезным. Применимость его в данном случае основана на следующем.

Как видно из табл. 32, подвижность ионов H^+ и OH^- значительно выше, чем подвижность других катионов и кислотных остатков. В связи с этим растворы сильных кислот и сильных оснований отличаются большей электропроводностью, чем растворы солей, получающихся из них. Предположим, что мы титруем сильно разбавленный раствор соляной кислоты раствором едкого натра. Для взятого раствора HCl , согласно закону Колляуша, $\lambda_{\infty}=315+65,3=380,3$. После прибавления некоторого количества $NaOH$

часть H^+ -ионов будет связана щелочью, и электропроводность понизится. В момент полной нейтрализации в растворе не будет ни ионов водорода, ни гидроксил-ионов. Раствор образовавшегося $NaCl$ будет иметь $\lambda_{\infty} = 42,6 + 65,3 = 107,9$. При дальнейшем прибавлении щелочи в растворе начнут появляться свободные ионы OH^- . Относясь к числу «быстрых», эти ионы вновь начнут повышать электропроводность раствора. Таким образом, в момент полной нейтрализации кислоты щелочью электропроводность раствора будет минимальной.

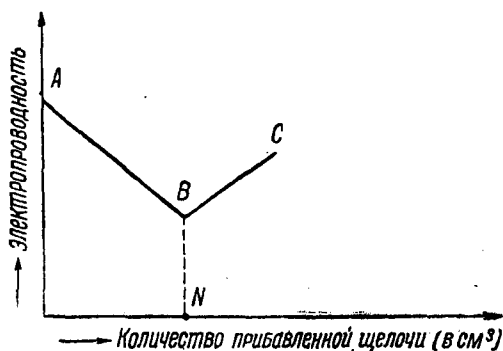


Рис. 37. Типичная кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильной щелочью.

Обычно строят диаграмму изменения электропроводности исследуемого раствора в зависимости от количества прибавленной к нему щелочи. На оси абсцисс откладывают количество щелочи в кубических сантиметрах, добавляемое при титровании, а на оси ординат — находимые опытным путем величины электропроводности. Получающиеся при этом кривые имеют вид, представленный на рис. 37. Количество щелочи, пошедшее на титрование неизвестного количества кислоты, отвечает минимуму электропроводности на кривой (точка B). Зная весовое количество щелочи, пошедшей на титрование, по химическому уравнению легко вычислить и определяемое количество кислоты.

При титровании неизвестного количества сильной щелочи кислотой кривая изменения электропроводности имеет аналогичный характер.

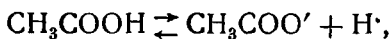
Таким путем можно титровать темноокрашенные или мутные жидкости, не прибегая к обычным цветным индикаторам. В рассмотренных случаях в качестве индикатора служит изменение электропроводности раствора. Метод титрования с применением электропроводности в качестве индикатора называется кондуктометрическим. Этот метод получил широкое распространение на практике.

Измерение электропроводности применяется при определении содержания солей в различных растворах, например, при контроле производства сгущенного молока, а также при анализе почвенного раствора, котельной воды и т. д. Этот метод имеет важное значение при определении растворимости труднорастворимых солей.

Глава XI

РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. Применение закона действующих масс к растворам электролитов. К растворам слабых электролитов, как к равновесным гомогенным системам, приложим закон действующих масс. Константа равновесия, например для уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению



имеет следующее выражение:

$$K = \frac{[\text{H}'] [\text{CH}_3\text{COO}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

В квадратных скобках указаны равновесные концентрации катионов H' и $\text{CH}_3\text{COO}'$ -ионов в *г-ион/л*¹, а концентрация недиссоциированных молекул уксусной кислоты в *молях/л*.

Константа равновесия для случаев ионизации получила название константы электролитической диссоциации. Эта константа у слабых электролитов не зависит от концентрации раствора. Так, константа диссоциации уксусной кислоты найдена равной $K=1,8 \cdot 10^{-5}$. Независимость ее от разбавления раствора иллюстрируется следующими данными, полученными опытным путем:

Разбавление в л/моль . . .	13,57	868,4	3474,0
Константа диссоциации .	$1,845 \cdot 10^{-5}$	$1,850 \cdot 10^{-5}$	$1,855 \cdot 10^{-5}$

С изменением температуры константа диссоциации электролита изменяется.

Константа ионизации имеет постоянное значение (при данной температуре) только для слабых электролитов. Подобного постоянства для растворов сильных электролитов не наблюдается.

¹ Грамм-ионом (*г-ион*) называется весовое количество иона, выраженное в граммах и численно равное сумме весов атомов, составляющих данный ион. Например, веса грамм-ионов равны: H' —1 г, OH' —17 г, $\text{CH}_3\text{COO}'$ —59 г и т. д. Грамм-ион содержит $6 \cdot 10^{23}$ отдельных ионов, почему его на практике иногда называют «молем» ионов, что можно допускать лишь условно.

В табл. 33 для иллюстрации приведены константы диссоциации некоторых слабых электролитов.

Таблица 33

Константы диссоциации некоторых слабых кислот и оснований
(при 25°)

Кислоты	K	Основания	K
Муравьиная	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Гидроокись аммония	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Уксусная	$1,86 \cdot 10^{-5}$	Анилин	$4,6 \cdot 10^{-10}$
Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	Пиридин	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Масляная	$1,48 \cdot 10^{-5}$	Метиламин	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Перекись водорода	$2,4 \cdot 10^{-12}$	Гидразин	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Азотистая	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Гидроксиламин	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Цианистоводородная	$4,8 \cdot 10^{-10}$	Пиперидин	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Фенол	$1,0 \cdot 10^{-10}$		

Так как степень электролитической диссоциации изменяется с концентрацией раствора, то удобнее характеризовать силу кислот и оснований по константе их диссоциации. Чем константа диссоциации кислоты или основания меньше, тем слабее данный электролит. Например, уксусная кислота ($K=1,86 \cdot 10^{-5}$) приблизительно в 10 раз слабее муравьиной ($K=1,8 \cdot 10^{-4}$) и во много раз сильнее цианистоводородной, у которой $K=4,8 \cdot 10^{-10}$.

§ 2. Закон разведения. Пользуясь законом действующих масс, можно установить количественную зависимость между степенью диссоциации α , разведением V и константой диссоциации K .

Пусть n молей CH_3COOH растворено в v литрах раствора. Степень диссоциации кислоты в этом растворе равна α , количество диссоциированных молей CH_3COOH обозначим через x .

Степень диссоциации электролита, согласно определению, равна

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молей}}{\text{общее число молей до диссоциации}} = \frac{x}{n}.$$

Отсюда число диссоциированных молей равно $x=\alpha n$, а число недиссоциированных равно $n-\alpha n=n(1-\alpha)$. Так как объем раствора по условию равен v литрам, то

$$\begin{aligned} \text{концентрация ионов водорода} & \dots\dots\dots [\text{H}^+] = \frac{\alpha n}{v} \\ \text{CH}_3\text{COO}'\text{-ионов} & \dots\dots\dots [\text{CH}_3\text{COO}'] = \frac{\alpha n}{v} \\ \text{недиссоциированных молекул} & \dots\dots\dots [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n(1-\alpha)}{v} \end{aligned}$$

Подставив выведенные величины в выражение для константы диссоциации уксусной кислоты

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}'] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

получаем

$$K = \frac{\alpha^2 n^2}{v^2} : \frac{n(1-\alpha)}{v} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{n}{v}. \quad (a)$$

Выражение $\frac{n}{v}$ представляет собой концентрацию электролита в молях/л. Обозначим ее через C (т. е. $C = \frac{n}{v}$). Из последней формулы получаем

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C. \quad (11-1)$$

Выведенная формула является аналитическим выражением так называемого закона разведения.

Она связывает между собой константу диссоциации электролита, степень диссоциации и концентрацию электролита.

В формуле (a) концентрация была выражена через $\frac{n}{v}$. Разделим числитель и знаменатель последнего выражения на n

$$C = \frac{n}{v} = \frac{n:n}{v:n} = \frac{1}{v/n} = \frac{1}{V}.$$

В этом случае V представляет собой объем раствора в литрах, содержащий 1 г-эке электролита, т. е. разведение.

Подставив в формулу (11-1) вместо C равную ей величину $\frac{1}{V}$, получаем

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot V}. \quad (11-1a)$$

Величина α у слабых кислот и оснований очень мала, почему ею в знаменателе формулы (11-1) можно пренебречь, считая, что $1 - \alpha \approx 1$.

Тогда получаем

$$K = \alpha^2 \cdot C \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (11-2)$$

Последняя формула дает простой способ подсчета степени электролитической диссоциации слабой кислоты или щелочи в растворе данной концентрации, когда константа K известна.

§ 3. Активная и общая кислотность растворов. Активная («свободная») кислотность раствора определяется свободными гидратированными катионами H^+ , заключающимися в нем¹. Кон-

¹ Точнее — ионами гидроксония H_3O^+ .

центрация этих ионов (в $г\text{-ион/л}$) для случая одноосновных кислот может быть вычислена по одному из следующих соотношений:

$$[H\cdot] = \alpha \cdot C = K/\alpha = \sqrt{K \cdot C}, \quad (11-3)$$

где α — степень электролитической диссоциации, C — концентрация кислоты в $г\text{-экв/л}$ (т. е. нормальность раствора кислоты) и K — константа диссоциации.

Потенциальная («связанная») кислотность определяется ионами водорода, способными замещаться металлами и находящимися в молекуле кислоты в связанном (неионизированном) состоянии. Концентрация этих ионов в $г\text{-ион/л}$ равна

$$[H^+] = (1 - \alpha) \cdot C. \quad (11-4)$$

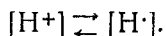
Общая («титруемая») кислотность раствора определяется суммарным содержанием в нем ионов водорода, способных замещаться металлами и участвовать в реакциях нейтрализации, как в виде свободных гидратированных ионов (катиона $H\cdot$), так и в виде ионов H^+ , связанных в молекуле кислоты. Она характеризуется нормальностью раствора. Общая кислотность раствора в $г\text{-ион/л}$ равна

$$[H_{\text{общ}}] = [H\cdot] + [H^+] = C. \quad (11-5)$$

Общая ки- слотность ($г\text{-ион/л}$)	Активная кислотность ($г\text{-ион/л}$)	„Связан- ная“ ки- слотность ($г\text{-ион/л}$)	Концентрация кислоты в $г\text{-экв/л}$ (нор- мальность ра- створа)
------------------------------------------------	-------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------

Как видно из табл. 34, в растворах сильных кислот (HCl , HNO_3 и т. п.) преобладает активная кислотность, а в растворах слабых кислот (CH_3COOH , HCN и т. п.) — значительно преобладает «связанная» кислотность (при одной и той же нормальности растворов).

Активная и связанная кислотности в данном растворе кислоты находятся между собой в подвижном равновесии



При понижении концентрации раствора это равновесие смещается вправо. В достаточно разбавленных растворах сильных кислот $\alpha=1$ и $[H^+]=0$. В этом случае

$$[H\cdot] = [H_{\text{общ}}] = C, \quad (11-6)$$

т. е. вся кислотность раствора становится активной. При этом концентрация катионов водорода $[H\cdot]$ в $г\text{-ион/л}$ становится численно равной концентрации кислоты в растворе в $г\text{-экв/л}$.

Таблица 34

Соотношение между различными видами кислотности
в растворах некоторых кислот

Кислота	Нормальность	С г-экв/л	α	Кислотность раствора в г-ион/л		
				общая	активная	связанная
HCl	1	1	0,78	1	0,78	0,22
	0,1	0,1	0,92	0,1	0,092	0,008
	0,01	0,01	0,97	0,01	0,0097	0,0003
HNO ₃	1	1	0,82	1	0,82	0,18
	0,1	0,1	0,92	0,1	0,092	0,008
CH ₃ COOH	1	1	0,0034	1	0,0034	0,9966
	0,1	0,1	0,013	0,1	0,0013	0,0987
HCN	1	1	$3,6 \cdot 10^{-5}$	1	0,000036	0,999964
	0,1	0,1	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1	0,00001	0,99999

В отношении растворов щелочей также различают активную и общую щелочность. Последняя характеризуется нормальностью раствора. Активная же щелочность определяется концентрацией свободных гидратированных гидроксильных ионов.

§ 4. Диссоциация воды. Водородный показатель (pH). Вода в очень небольшой степени распадается на ионы, согласно уравнению



Степень диссоциации воды $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$, что составляет очень небольшую величину. Так, из 556 000 000 молекул H_2O в диссоциированном состоянии при комнатной температуре в среднем находится лишь одна. Несмотря на это, ионизация воды имеет большое значение.

Константа диссоциации (ионизации) воды, как слабого электролита, имеет следующее выражение:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (a)$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — концентрации соответственно водородных и гидроксильных ионов в воде в г-ион/л, а $[\text{H}_2\text{O}]$ — количество молей воды в 1 л ее. Константа диссоциации воды зависит от температуры. При 22°C $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Так как $[H_2O] = 1000 \text{ г} : 18 \text{ г} = 55,56 \text{ молей } H_2O \text{ в } 1 \text{ л ее}$, то из (а) получаем

$$[H^+] \cdot [OH'] = K [H_2O] = [1,8 \cdot 10^{-16}] \cdot [55,56] = 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ C).$$

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в воде (выраженных в г-ион/л) называется ионным произведением воды и обозначается через K_s

$$K_s = [H^+] \cdot [OH'] = 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ C).$$

Ионное произведение воды K_s при данной температуре есть величина постоянная не только для воды, но и для водных растворов любых веществ, в том числе кислот и щелочей.

В чистой воде и нейтральных водных растворах концентрации водородных и гидроксильных ионов в г-ион/л равны между собой

$$[H^+] = [OH'] = 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

Таким образом, для нейтральных сред имеем

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ г-ион/л} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ г/л};$$

$$[OH'] = 10^{-7} \text{ г-ион/л} = 17 \cdot 10^{-7} \text{ г/л.}$$

В кислых средах $[H^+] > [OH']$. При повышении $[H^+]$ величина $[OH']$ уменьшается, но так, что произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов остается постоянным и равным $K_s = 10^{-14}$.

Пример. Для 0,001 *н*-раствора HCl : $[H^+] = 10^{-3}$; $[OH'] = 10^{-11}$ г-ион/л ($\alpha = 1$); $K_s = [H^+] \cdot [OH'] = 10^{-3} \cdot 10^{-11} = 10^{-14}$.

В щелочных средах $[H^+] < [OH']$. Однако и в этом случае произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов остается величиной постоянной и равной K_s .

Пример. Для 0,01 *н*-раствора $NaOH$ ($\alpha = 1$); $[OH'] = 10^{-2}$ и $[H^+] = 10^{-12}$ г-ион/л ; $K_s = 10^{-2} \cdot 10^{-12} = 10^{-14}$.

Таким образом, пользуясь ионным произведением воды, любую реакцию среды (нейтральную, кислую или щелочную) можно количественно выразить при помощи концентраций водородных ионов.

Пример. Если $[H^+] = 10^{-5}$ г-ион/л , то $[OH'] = 10^{-14} : 10^{-5} = 10^{-9}$ г-ион/л (среда кислая); если $[H^+] = 10^{-10}$ г-ион/л , то $[OH'] = 10^{-14} : 10^{-10} = 10^{-4}$ г-ион/л (среда щелочная).

Для количественной характеристики реакции среды на практике обычно приводят не концентрации водородных ионов, а берут ее отрицательный десятичный логарифм. Эта величина называется «водородным показателем» и обозначается через pH .

Таким образом,

$$pH = -\lg[H^+], \quad (11-8)$$

Для пересчета величин H^+ в pH и обратно большей частью достаточно пользоваться следующей таблицей логарифмов.

Т а б л и ц а 35

Таблица логарифмов
(двузначные мантиссы)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	00	04	08	11	15	18	20	23	26	28
2	30	32	34	36	38	40	41	43	45	46
3	48	49	51	52	53	54	56	57	58	59
4	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
5	70	71	72	72	73	74	75	76	76	77
6	78	79	79	80	81	81	82	83	83	84
7	85	85	86	86	87	88	88	89	89	90
8	90	91	91	92	92	93	93	94	94	95
9	95	96	96	97	97	98	98	99	99	99

Примеры. 1. В некотором растворе концентрация водородных ионов $[H^+] = 0,0000447$ г-ион/л; $pH = ?$

$[H^+] = 4,47 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $\lg(4,47 \cdot 10^{-5}) = \lg 4,47 + \lg 10^{-5} = 0,65 + (-5) = -4,35$. Изменяя знак на обратный, получаем $pH = 4,35^*$.

2. $[H^+] = 4,6 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л; $pH = -\lg(4,6 \cdot 10^{-4}) = -\lg 4,6 + 4 = -0,66 + 4 = 3,34$; $pH = 3,34$.

3. $pH = 8,48$. Чему равна концентрация водородных ионов в этом растворе?

$pH = -\lg [H^+] = 8,48$; $\lg [H^+] = -8,48 = (-8) + (-0,48) = (-8-1) + (-0,48+1)^{**} = (+0,52) + (-9)$;

$[H^+] = 3,3 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л $= 3,3 \cdot 10^{-9}$ г/л.

4. $pH = 2,65$; $\lg [H^+] = -2 + (-0,65) = 0,35 + (-3)$;
 $[H^+] = 2,22 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л $= 2,22 \cdot 10^{-3}$ г/л.

5. $pH = 4,37$; $\lg [H^+] = 0,63 + (-5)$;
 $[H^+] = 4,3 \cdot 10^{-5}$ г ион/л.

* Обычно не вычисляют более двух цифр после запятой.

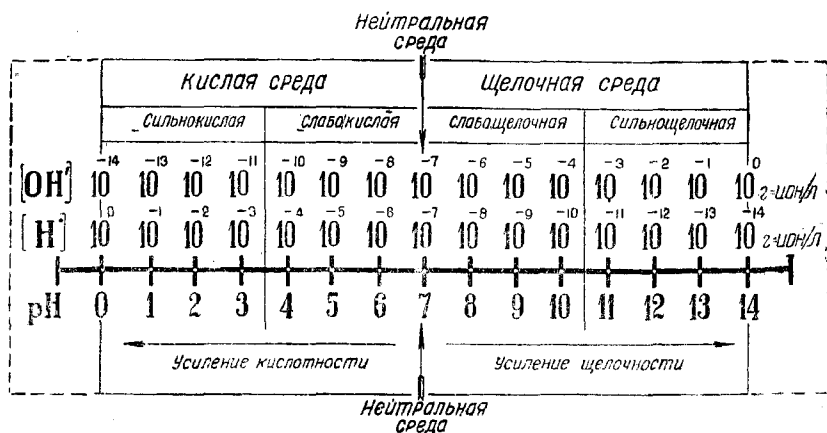
** Для того чтобы воспользоваться таблицей логарифмов, мантиссу необходимо сделать положительной. Для этого от характеристики отнимают единицу ($-8-1=-9$), а к мантиссе эту единицу прибавляют: ($-0,48+1=+0,52$) и затем слагаемые переставляют местами.

Для нейтральных сред и чистой воды, для которых $[H^+] = [OH^-]$, при 22°C имеем: $[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л и $pH = 7$.

Для кислых сред: $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$ г-ион/л и $pH < 7$.

Для щелочных сред: $[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7}$ г-ион/л; $pH > 7$.

Характеристика сред по величинам $[H^+]$ и pH приведена в следующей схеме¹.



Таким образом:

1) чем более кислым является раствор, тем выше в нем концентрация водородных ионов и тем меньше pH ;

2) чем более щелочным является раствор, тем ниже в нем концентрация водородных ионов и тем больше pH ;

3) при повышении концентрации водородных ионов в 10 раз величина pH уменьшается на единицу;

4) при понижении концентрации водородных ионов в 10 раз величина pH возрастает на единицу.

Следовательно, при изменении концентрации водородных ионов в геометрической прогрессии величина pH изменяется в обратную сторону и в арифметической прогрессии.

При помощи водородного показателя (pH) выражают только активную кислотность или щелочность среды.

В табл. 36 приводится концентрация водородных ионов и pH некоторых растворов электролитов.

Приведем еще некоторые значения pH : желудочный сок 1,5—2; водопроводная вода около 7,5; обыкновенная дистиллированная вода 6 и даже до 5; дождевая вода 5,9; торфяная вода 4—4,5. Большинство биологических процессов протекает в средах с pH около 7 и в смежных областях с предельными значениями pH от 5 до 9, т. е. в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах.

¹ Границы подразделения сред на сильно- и слабокислые или щелочные — условны.

Концентрация водородных ионов и pH некоторых растворов электролитов

Электролит	Концентрация раствора (норм)	[H ⁺] в г/л	pH
HCl	0,01	$9,6 \cdot 10^{-3}$	2,02
	0,001	$9,8 \cdot 10^{-4}$	3,01
	0,0001	$9,8 \cdot 10^{-5}$	4,01
CH ₃ COOH	1,0	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,47
	0,1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,87
	0,01	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37
	0,001	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,87
H ₂ SO ₄	0,1	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
NaOH	1,0	$8,9 \cdot 10^{-15}$	14,05
	0,1	$8,5 \cdot 10^{-14}$	13,07
	0,01	$7,6 \cdot 10^{-14}$	12,12
	0,001	$7,4 \cdot 10^{-12}$	11,13
NH ₄ OH	1,0	$1,7 \cdot 10^{-12}$	11,77
	0,1	$5,4 \cdot 10^{-12}$	11,27
	0,01	$1,7 \cdot 10^{-11}$	10,77
	0,001	$5,4 \cdot 10^{-11}$	10,27

Контроль технологического процесса и качества готовых продуктов по величине pH имеет большое значение почти во всех отраслях пищевой, мясной и молочной промышленности. Сюда относятся: технология хлебопечения и качество хлеба, в частности его сохраняемость. При недостаточной величине кислотности хлеба (особенно в теплое время года) в нем может развиваться так называемая картофельная болезнь, которая может привести в негодность десятки тонн хлеба. Как показали исследования, повышение степени кислотности теста и хлеба в значительной степени предохраняет его от заболевания. Величина pH играет большую роль в протекании очень важных для пищевой промышленности ферментативных процессов (пивоварение, хлебопечение, виноделие, крахмало-паточное производство, гидролизная промышленность и др.).

Приведенные выше соотношения применимы для комнатной температуры, наиболее распространенной на практике.

При значительных отступлениях от этой температуры следует учитывать, что состояние равновесия $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, а следовательно, и константа K_s значительно изменяются, что видно из табл. 37.

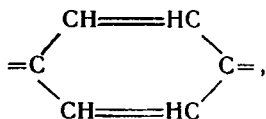
Таблица 37

Ионное произведение воды K_s , концентрации водородных и гидроксильных ионов в г-ион/л и pH чистой воды и нейтральных растворов при различных температурах

$t^\circ\text{C}$	K_s	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$	pH
0	$1,139 \cdot 10^{-16}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	7,972
18	$5,702 \cdot 10^{-15}$	$5,702 \cdot 10^{-8}$	7,117
24	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-7}$	7,000
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$1,004 \cdot 10^{-7}$	6,999
50	$5,474 \cdot 10^{-14}$	$2,339 \cdot 10^{-7}$	6,631
100	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	6,12

§ 5. Теория индикаторов. Реакцию среды на практике можно установить при помощи специальных реактивов, изменяющих свой цвет в зависимости от концентрации H^+ или OH^- -ионов. Эти реактивы называют индикаторами (от латинского слова indicator — указатель). К числу наиболее обычных индикаторов относятся лакмус, фенолфталеин и метилоранж.

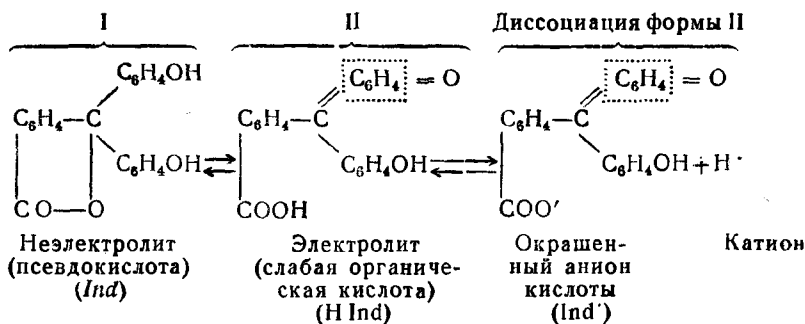
По химическому составу индикаторы представляют собой сложные органические соединения. Окраска таких соединений, согласно принятой в настоящее время хромофорной теории, обусловлена наличием в их молекуле определенных атомных групп, называемых хромофорами. К числу хромофорных групп относятся, например, так называемая хиноидная группа ($=\text{C}_6\text{H}_4=$):



азогруппа— $\text{N}=\text{N}$ —и др. Некоторые атомные группы своим присутствием усиливают окраску органического соединения (ауксохромные группы, например, NH , OH и др.).

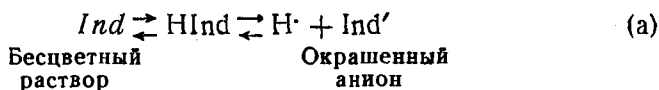
Индикаторы, имеющие различную окраску в кислой и щелочной средах, называются двухцветными (лакмус, метилоранж). Индикаторы, имеющие характерную окраску только в одной из сред (кислой или щелочной) и остающиеся в другой среде бесцветными, называются одноцветными (фенолфталеин).

Принимается, что индикаторы существуют в растворах в двух таутомерных формах¹, находящихся в равновесии между собой, причем одна из форм является неэлектролитом (так называемые псевдокислота или, соответственно, псевдооснование²), а другая — слабым электролитом. Это значит, что индикаторы сами по себе не могут диссоциировать с образованием свободных ионов H⁺ или OH⁻. Однако путем внутримолекулярной перегруппировки они легко переходят в кислоты или основания (по своему характеру очень слабые). Например доказано, что фенолфталеин может существовать в двух различных формах:



Форма II (электролит) в растворе распадается на ионы, из которых один (крупный органический анион) характерно окрашен. Эта окраска связана с наличием в анионе хромофорной хиноидной группы (окружена пунктиром), отсутствующей в форме I, дающей бесцветные растворы.

Если неэлектролитную форму индикатора обозначить через Ind, а электролитную — через HInd, то состояние равновесия в растворе фенолфталеина, как одноцветного индикатора, можно выразить следующим образом:



Форма II является слабым электролитом. Поэтому к равновесию диссоциации индикатора можно применить закон действующих масс и написать формулы константы ионизации фенолфталеина:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}']}{[\text{H Ind}]} \quad (11-9)$$

¹ Таутомерами называют изомерные вещества, легко переходящие одно в другое путем внутримолекулярной перегруппировки атомов. В органической химии известно много веществ, являющихся равновесными системами между различными таутомерными формами.

² От pseudo — ложный.

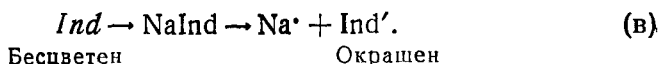
Из выражения для константы ионизации индикатора непосредственно вытекает следующее.

1. При прибавлении к раствору индикатора кислоты равновесие (а) смещается влево:



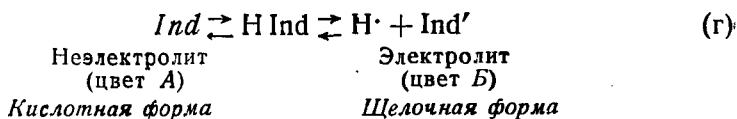
Прибавляемая кислота подавляет диссоциацию индикатора, причем он переходит в таутомерную форму неэлектролита и окраска, характерная для аниона Ind' , исчезает.

2. При прибавлении щелочи H^+ -ион связывается, равновесие (а) смещается в сторону большей ионизации:



Количество окрашенных анионов Ind' повышается, и окраска раствора усиливается.

Для двухцветных индикаторов, имеющих окраску и в кислой и в щелочной средах, можем написать¹:



Например, у метилоранжа (двухцветный индикатор) цвет А соответствует красной окраске индикатора, а цвет Б—желтой. При прибавлении кислоты равновесие (г) смещается влево—раствор приобретает красную окраску. При прибавлении же щелочи равновесие смещается вправо, количество окрашенных анионов Ind' повышается, раствор окрашивается в желтый цвет.

Состояние индикатора, устойчивое в кислой среде, называется кислотной формой его. Состояние же индикатора, устойчивое в щелочной среде, называется щелочной формой его. Кислотной формой обоих рассмотренных индикаторов (фенолфталеина и метилоранжа) является их неэлектролитная форма Ind —бесцветная у фенолфталеина и красная у метилоранжа. Щелочная же форма этих индикаторов соответствует ионизированному их состоянию, причем окраска их определяется характерным цветом органического аниона (желтая у метилоранжа и красно-фиолетовая у фенолфталеина).

При любой концентрации ионов водорода (и, соответственно, рН среды) между кислотной и щелочной формами индикатора существует определенное равновесие. В двухцветных индикаторах

¹ Здесь имеются в виду индикаторы, имеющие кислотный характер. Таковых большинство. Аналогичные рассуждения справедливы также и в отношении индикаторов, являющихся слабыми основаниями.

окраска одной формы при этом налагается на окраску другой. При понижении кислотности среды относительное содержание кислотной формы понижается, а содержание щелочной формы возрастает. Глаз начинает замечать изменение окраски раствора, содержащего данный индикатор, лишь в том случае, когда концентрация щелочной формы лежит не ниже определенной величины. Для каждого индикатора существует определенное значение pH , при котором глаз перестает замечать окраску его кислотной формы.

Промежуток между двумя значениями pH , в котором происходит замечаемое глазом изменение окраски индикатора, называется интервалом данного индикатора или, более подробно, интервалом перехода окраски индикатора. У фенолфталеина этот интервал лежит в границах pH 8—9,8, у метилоранжа—в границах pH 3,1—4,4, т. е. соответствует довольно кислой среде.

В настоящее время известно большое число различных индикаторов, интервалы которых лежат при разнообразных значениях pH . На рис. 38 приведены важнейшие из них, причем наряду с указанием интервалов даны и окраски таутомерных форм индикаторов.

Понятие о кислотной и щелочной формах индикатора, данное выше, имеет условный характер (было бы правильнее говорить о формах, устойчивых выше или ниже определенного значения pH , согласно данным рис. 38).

Следует заметить, что индикаторами могут быть лишь очень слабые электролиты, так как только в этом случае обеспечивается удаление из равновесия окрашенных ионов индикатора (или, наоборот, их появление) при небольших изменениях концентрации H^+ -ионов в растворе. Если бы индикатор диссоциировал сильно, то для подавления этой диссоциации понадобилось бы прибавление относительно больших количеств щелочи или кислоты. Такой индикатор был бы малочувствительным и неприменимым для аналитических целей.

Степень диссоциации индикаторов, а следовательно, и их чувствительность определяются константами диссоциации (табл. 38).

Таблица 38
Константы диссоциации простейших индикаторов

Индикатор	K_a
Метилоранж	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Лакмус (азолитмин)	около 10^{-7}
Фенолфталеин	$8 \cdot 10^{-10}$

Можно определять рН раствора, исследуя его серией индикаторов. Последние подбираются таким образом, чтобы изменение окраски происходило при постепенно возрастающем рН. Если,

рН	Кислая среда						Щелочная среда						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Тимоловая синь	Красн		Желт.										
Трапелин 00	Красн		Желт.										
Метиловый желтый		Красн		Желт									
Бромфеноловая синь		Желт.		Пурпур.									
Метилоранж		Красн.		Желт.									
Бромкрезоловая зеленъ			Желт.		Син.								
Метиловый красный			Красн.		Желт.								
Хлорфеноловый красный				Желт		Красн							
Лакмус (азолитмин)				Красн.				Син					
Бромтимоловая синь					Желт.			Син.					
Феноловый красный					Желт.			Красн					
Нейтральный красный						Красн		Желт - кор.					
Крезоловый пурпуровый						Желт.		Пурпур					
Тимоловая синь							Желт.		Син				
Фенолфталеин							Бесцв.			Кр - фол			
Тимолфталеин								Бесцв.			Син.		
Ализариновый желтый									Желт			Фол.	
Нитрамин										Бесцв			Оранжев-кор.

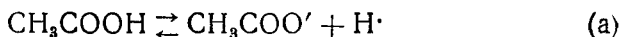
Рис. 38. Интервалы перехода окраски важнейших индикаторов.

например, метиловый желтый в испытуемом растворе приобретает желтый цвет, то это значит, что рН этого раствора не ниже 4 (см. рис. 38). Если же при испытании того же раствора при помощи метилового красного окраска его остается красной, значит рН не ниже 6,2. Таким образом, мы приходим к заключению, что рН исследуемого раствора лежит между 4 и 6,2. Подбирая должным образом индикаторы и их концентрацию, можно сузить указанные границы и более точно определить рН раствора.

§ 6. Буферные растворы. Если взять смесь, например, уксусной кислоты с ее солью (ацетатом натрия CH_3COONa), то такая смесь, как оказывается, стойко сохраняет величину pH. Можно смесь в несколько раз разбавить, прибавить к ней известные количества кислоты или щелочи и т. д., а pH раствора при этом почти не будет изменяться. Растворы, способные стойко сохранять свое значение pH, несмотря на изменение концентрации раствора, прибавление к нему кислот или щелочей, называются буферными. Большим буферным действием обладают, например, белковые вещества. Так, для изменения окраски индикатора при применении кровяной сыворотки в качестве среды требуется прибавить щелочи в 40—70 раз больше, а кислоты — в 327 раз больше, чем если бы средой была вода. Смесь слабых кислот или слабых оснований с их солями характеризуется большим буферным действием.

Теорию буферного действия рассмотрим на примере так называемой ацетатной смеси, содержащей в растворе уксусную кислоту с ее натриевой солью.

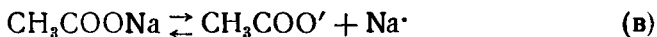
Уксусная кислота диссоциирует по уравнению



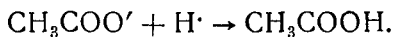
Константа ее диссоциации

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{б})$$

Ацетат натрия, как соль, сильно диссоциирует в растворе по уравнению



Наличие указанной соли в растворе сильно повышает содержание в нем ацетат-ионов $\text{CH}_3\text{COO}'$. Это увеличивает числитель в выражении константы диссоциации уксусной кислоты и резко смещает равновесие (а) влево — в сторону образования недиссоциированных молекул CH_3COOH :



Другими словами, присутствующая в растворе соль CH_3COONa сильно подавляет диссоциацию уксусной кислоты. При этом необходимо учитывать, что уксусная кислота уже сама по себе слабая, мало диссоциирующая. Отсюда следует, что равновесная концентрация CH_3COOH в знаменателе константы (формула б) практически равна общей концентрации уксусной кислоты в растворе, которую обозначают так: [кислота]. Таким образом,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}] \text{ г-эква/л} \quad (\text{г})$$

Далее, в связи с подавлением диссоциации уксусной кислоты концентрация и ацетат-ионов $\text{CH}_3\text{COO}'$ в растворе почти не бу-

дет зависеть от указанной кислоты, а будет определяться концентрацией $\text{CH}_3\text{COO}'$ -ионов из соли. Последняя равна общей концентрации соли в растворе [соль], умноженной на степень ее диссоциации:

$$[\text{CH}_3\text{COO}'] = [\text{CH}_3\text{COONa}] \cdot \alpha = [\text{соль}] \cdot \alpha. \quad (\text{д})$$

Подставив выражения (д) и (г) в формулу (б), получаем

$$K = \frac{[\text{H}'] \cdot [\text{соль}] \cdot \alpha}{[\text{кислота}]}$$

Отсюда получаем формулу для кислотной буферной смеси

$$[\text{H}'] = K \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}] \cdot \alpha}. \quad (11-10)$$

Для достаточно разбавленных растворов соли, для которых можно считать, что $\alpha=1$, эта формула упрощается

$$[\text{H}'] = K \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}. \quad (11-10\text{а})$$

Исследуем приведенные формулы на примере ацетатной буферной смеси.

1. Влияние разбавления. Вычислим pH для растворов трех концентраций, получаемых десятикратным разбавлением предыдущего (деци-, санти- и миллинормальные растворы). Константа ионизации уксусной кислоты $K=1,86 \cdot 10^{-5}$.

а) 0,1-нормальный раствор. Концентрация компонентов буферной смеси равна: $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0,1$; $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,1$. Степень диссоциации ацетата натрия в указанном растворе $\alpha=0,79$.

Подставляем эти величины в формулу буферной смеси (11-10)

$$[\text{H}'] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1 \cdot 0,79} = 2,5 \cdot 10^{-5}; \text{ pH} = 4,6$$

б) 0,01-нормальный раствор. Для этого случая: $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0,01$. $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,01$; $\alpha=0,87$.

$$[\text{H}'] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,01}{0,01 \cdot 0,87} = 2,14 \cdot 10^{-5}; \text{ pH} = 4,67$$

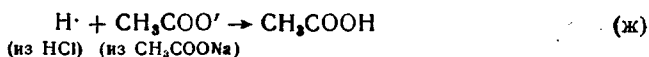
в) 0,001-нормальный раствор. Имеем: $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0,001$, $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,001$; $\alpha=1$.

$$[\text{H}'] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,001}{0,001 \cdot 1} = 1,86 \cdot 10^{-5}; \text{ pH} = 4,73$$

Сопоставляя три рассмотренных случая, видим, что pH ацетатной буферной смеси почти не изменяется от разбавления.

2. Влияние добавления кислоты. Возьмем ацетатную буферную смесь, содержащую по 0,1 г-экв/л CH_3COOH и CH_3COONa . Как было вычислено выше, pH этой смеси равно 4,6. Добавим теперь к ней соляную кислоту с таким расчетом, чтобы получился раствор, содержащий 0,01 г-экв/л HCl. Вычислим pH этого раствора.

Соляная кислота — сильный электролит. Молекулы HCl в растворе указанной концентрации (0,01*н*) полностью диссоциированы по уравнению $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Ионы водорода из соляной кислоты будут связываться имеющимися в растворе ацетат-ионами $\text{CH}_3\text{COO}'$ в малодиссоциирующую уксусную кислоту:



В результате этого концентрация уксусной кислоты из 0,1-нормальной сделается 0,11-нормальной [за счет процесса (ж)], а концентрация соли CH_3COONa (за счет того же процесса) уменьшится на 0,01 и станет равной 0,09 *н*. Подставим значение новых концентраций в формулу (11—10).

$$[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,11}{0,09 \cdot 0,79} = 2,8 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 4,6$$

(множитель 0,79 в знаменателе — это степень диссоциации ацетата натрия в 0,1 нормальном растворе его).

Мы видим, что и прибавление соляной кислоты существенно не изменило величины pH буферной смеси. В то же время 0,01 нормальный раствор HCl имел бы pH, равный двум. Концентрация водородных ионов в этом случае возросла бы в 100 000 раз (от 10^{-7} в чистой воде до 10^{-2} в 0,01-нормальном растворе HCl). Возрастание же концентрации H^+ -ионов при прибавлении HCl к буферной смеси незначительно.

Аналогично можно доказать, что прибавление щелочи также практически не изменяет pH буферных смесей.

Известно большое число искусственно приготавливаемых буферных растворов: лимонная кислота + лимоннокислый натрий, борная кислота + бора, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$. В последней смеси, называемой фосфатной, однозамещенная соль играет роль кислоты, а двухзамещенная — соли. Поэтому состав этой смеси можно представить и так: $\text{HNaHPO}_4 + \text{NaNaHPO}_4$. Могут быть и щелочные смеси, pH которых больше 7. В качестве примера укажем на смесь состава $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Для подобных смесей, аналогично тому, как было сделано выше для ацетатной, можно доказать, что

$$[\text{OH}'] = K \cdot \frac{[\text{щелочь}]}{[\text{соль}]} \quad (11-11)$$

Зная концентрацию гидроксильных ионов в подобных смесях, легко вычислить $[\text{H}^+]$ и pH щелочных буферных растворов. Могут быть буферные смеси и более сложного состава, например: $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{KCl} - \text{NaOH}$. pH этой смеси (в зависимости от соотношения составных частей в ней) лежит в границах 7,8—10,0.

Как показывают основные формулы буферных смесей,

$$[\text{H}^+] = K \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]} \quad \text{и} \quad [\text{OH}'] = K \cdot \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}$$

изменение количественного соотношения составных частей внутри данной буферной системы сильно влияет на величину pH раствора. Концентрация водородных ионов в кислотной буфер-

ной смеси прямо пропорциональна константе диссоциации этой кислоты и ее концентрации и обратно пропорциональна концентрации соли.

Последовательно изменяя соотношение концентраций составных частей буферной смеси, можно получить ряд растворов с постепенно изменяющейся величиной рН.

Буферные смеси находят применение в аналитических и биохимических лабораториях при определении рН растворов колориметрическим (индикаторным) методом.

§ 7. Теория сильных электролитов. Согласно теории Дебая — Гюккеля сильные электролиты практически полностью диссоциированы не только в разбавленных растворах, но и в растворах любой концентрации ($\alpha=1$).

Кристаллы солей построены из ионов. При растворении происходит только разъединение ионов. Однако свободному движению частиц в жидкости препятствуют электростатические силы, действующие между ионами. В результате частицы располагаются до известной степени аналогично тому, как это имеет место в ионных кристаллах: каждый ион, находящийся в растворе, окружен ионами противоположного знака — образуется ионная атмосфера или ионное облако. При этом каждый из ионов этого облака сам в свою очередь является центром другой ионной атмосферы, окружающей его. Например, в растворе NaCl вокруг каждого иона Na^+ создается облако из ионов Cl^- , а вокруг каждого иона Cl^- группируются ионы Na^+ .

В процессе кинетического (теплового) движения центральный ион как бы стремится вырваться из окружающей его ионной атмосферы, в результате чего ионное облако деформируется, становится несимметричным. Позади движущегося иона создается избыток противоположно заряженных ионов, что препятствует поступательному движению центрального иона. При наложении внешней разности потенциалов на раствор электролита центральный ион и ионное облако движутся во взаимно противоположных направлениях. Это оказывает тормозящее действие на центральный ион, которое усиливается еще и гидратацией ионов облака. В результате электропроводность раствора сильного электролита, находящаяся опытным путем, оказывается меньше той величины, какая получилась бы, если бы все ионы имели возможность беспрепятственно перемещаться в электрическом поле.

Таким образом, не очень разбавленные водные растворы сильных электролитов ведут себя так, как будто свободных ионов в них заключается меньше общего количества их, соответствующего аналитической концентрации раствора. Поэтому введено понятие эффективной (т. е. проявляющей себя в действии) концентрации ионов, называемой также активностью (обозначается буквой a). Эта величина аналогична концентрации свободных

гидратированных ионов (согласно классической теории электролитической диссоциации).

Между общей (аналитической) концентрацией ионов данного вида C и их активностью a существует соотношение:

$$a = f \cdot C,$$

где f — коэффициент активности (величина, в известной мере аналогичная степени ионизации α).

Коэффициент активности является величиной, суммарно отображающей различные взаимодействия в растворе электролита (влияние взаимодействия каждого данного иона со всеми другими окружающими его ионами противоположного и того же знака, влияние ассоциации ионов, влияние гидратации и других эффектов).

Коэффициент активности, подобно степени электролитической диссоциации α , с разбавлением раствора увеличивается, стремясь к единице. В предельном случае (при бесконечном разбавлении), когда взаимодействие между ионами практически отсутствует, активность ионов a становится равной их общему содержанию в растворе C (т. е. аналитической концентрации электролита): $a = C$. Таким образом, коэффициент активности показывает, насколько поведение ионов в растворе электролита при данной концентрации отклоняется от их поведения при бесконечном разбавлении раствора.

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ (э. д. с.)

§ 1. Понятие о гальваническом элементе. В гальваническом элементе химическая энергия преобразуется в электрическую за счет электронных, т. е. окислительно-восстановительных, реакций. В гальванических элементах реакции получения электрического тока проводятся таким образом, чтобы процесс окисления и процесс восстановления протекал отдельно (на разных электродах). Это и приводит к тому, что на электродах гальванического элемента поддерживается разность потенциалов, определяющая собой электродвижущую силу (э.д.с.) элемента.

Для того чтобы уяснить себе, каким путем в гальванических элементах химическая энергия превращается в электрическую, необходимо рассмотреть процессы, протекающие на отдельных электродах элемента.

§ 2. Электродный потенциал. Если в чистую воду опустить например, цинковую пластинку, то поверхностно расположенные катионы металла будут гидратироваться полярными молекулами воды. В результате этого связь поверхностно расположенных катионов с металлической пластинкой ослабляется, металл будет как бы поверхностно растворяться (рис. 39). Гидратированные катионы начнут вовлекаться в общее тепловое движение частиц жидкости. Возникает рассеивающий фактор, способствующий диффузионному распределению катионов металла в толще жидкости, т. е. растворению металла (рис. 40). Однако электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в раствор катионами и поверхностью металлической пластинки. Это препятствует дальнейшему растворению металла. В системе устанавливается подвижное равновесие, которое характеризуется равными скоростями как растворения металла, так и обратного осаждения его из раствора на поверхность металлической пластинки.

Вследствие различий в энергии связи атомов различных металлов в кристаллических решетках, а также неодинаковой гидратируемости катионов поверхностная растворимость металлов в воде представляет собой величину, характерную для каждого

металла, являющуюся его константой (при данной температуре). Эту константу Нернст назвал электролитической упругостью растворения. Обозначим ее через K_s .

Вследствие электростатических сил гидратированные катионы металла, притягиваясь отрицательно заряженной поверхностью металла, концентрируются около нее. В результате этого в слое жидкости, непосредственно примыкающем к металлу, катионы создадут избыточный положительный заряд. Таким образом на границе металл—жидкость образуется двойной электри-

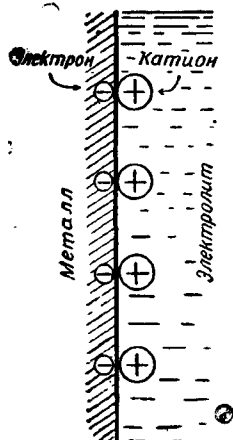


Рис. 39. Схема процесса поверхностного растворения металла в воде.

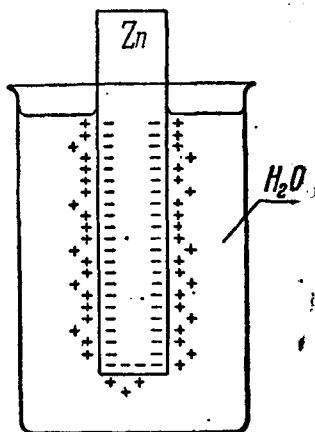


Рис. 40. Двойной электрический слой на границе цинк—вода.

ский слой (см. рис. 39), возникает равновесная разность потенциалов, называемая электродным потенциалом.

Скачок потенциала на границе цинк—жидкость достигает максимальной величины, когда металл погружен в чистую воду. Иная картина наблюдается, если данный металл поместить не в чистую воду, а в раствор своей соли (например, цинковую пластинку опустить в раствор $ZnSO_4$). В этом случае состояние равновесия поверхностного растворения металла сместится: повышение концентрации катионов цинка в растворе усиливает процесс осаждения ионов из раствора на металл. В результате равновесие устанавливается при меньшей разности потенциалов на границе металл—раствор.

Возможна такая концентрация, при которой число катионов, выделяющихся из металла в пограничный слой жидкости, будет полностью компенсировано (уравновешено) числом катионов, осаждающихся на металл из раствора его соли (аналогия с явлениями, наблюдающимися при погружении, например, куска

сахара в насыщенный раствор этого вещества). В этом случае величина электродного потенциала станет равной нулю.

Таким образом, поверхностная растворимость металла в чистой воде K_s может быть количественно охарактеризована такой объемной концентрацией катионов металла в растворе, при которой величина электродного потенциала становится равной нулю.

Исходя из теоретических положений, Нернст дал следующую формулу, связывающую величину электродного потенциала e (обычно в вольтах) с наличной концентрацией катионов данного металла в растворе C_i , валентностью катионов n и абсолютной температурой T :

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_i}{K_s} \quad (a)$$

В этой формуле R — газовая постоянная (в данном случае равная 8,315 джоуля/градус · моль = 8,315 вольт · кулон/градус · моль), F — заряд, равный 1 фарадею (96 500 кулонов), C_i — концентрация ионов в г-ион/л ($C_i = CaK$ — стр. 148) и K_s — константа данного металла, характеризующая его поверхностную растворимость в чистой воде (константа Нернста, так называемая электролитическая упругость растворения металла). В качестве стандартной принята температура 25°C; по абсолютной шкале $T = 298^\circ K$.

Подставим в формулу (a) соответствующие числовые значения:

$$e = 2,303 \cdot \frac{8,315 \cdot 298}{n \cdot 96\,500} \lg \frac{C_i}{K_s} \quad (b)$$

(число 2,303 — множитель для перехода от натуральных логарифмов к десятичным).

Произведя арифметические действия, получаем (для 25°C)

$$e = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_i}{K_s} \text{ вольт} = \frac{59}{n} \lg \frac{C_i}{K_s} \text{ милливольт.}$$

Химически активные (так называемые неблагородные) металлы характеризуются большими величинами K_s , которые для таких металлов, как Mg, Al, Zn, Fe, лежат выше, чем достигаемые на практике концентрации соответствующих катионов в насыщенных растворах их солей. Для электродных потенциалов указанных металлов имеем

$$C_i < K_s; \lg \frac{C_i}{K_s} < 1; e < 0.$$

И действительно, такой металл, как цинк, при погружении его в раствор, содержащий катионы Zn^{++} любой достижимой на практике высокой концентрации, всегда будет в большей или

меньшей степени растворяться. При этом металл во всех случаях будет заряжен отрицательно, а прилегающий к нему пограничный раствор — положительно. Такой электродный потенциал принято считать отрицательным.

Иная картина наблюдается в отношении химически малоактивных (так называемых благородных) металлов, к числу которых относятся Cu, Hg, Ag, Au и др. Величина K_s у этих металлов очень мала. Даже при небольших концентрациях солей соответствующих металлов имеют место такие соотношения:

$$C_i > K_s; \lg \frac{C_i}{K_s} > 1; e > 0.$$

Например, поверхностная растворимость меди очень мала. Имеющиеся в растворе катионы Cu^{++} будут высаживаться в единицу времени на поверхность медной пластинки в большем количестве, чем переходить с поверхности металла в раствор. В результате сам металл (за счет зарядов осевших катионов) будет заряжаться положительно, а прилегающий к нему слой жидкости (за счет остающихся в растворе в избытке анионов соли, например, SO_4^{--} из CuSO_4) — отрицательно. Такой электродный потенциал принято считать положительным.

Формула Нернста выведена на основе законов термодинамики идеальных газов, приложенных к растворам электролитов. Однако при расчете электродных потенциалов необходимо учитывать и электростатическое взаимодействие между ионами, чего формула Нернста не отражает. Вот почему применение указанной формулы приводит к неточностям, возрастающим с увеличением концентрации раствора электролита.

§ 3. Гальванический элемент Якоби—Даниеля. На рис. 41 в схематическом виде представлен гальванический элемент Якоби—Даниеля. Катодное отделение: металлический цинк погружен в раствор ZnSO_4 ; анодное отделение: медь погружена в раствор CuSO_4 ; *mn* — пористая диафрагма, проницаемая для ионов.

Цинковая пластинка отдает в раствор некоторое количество катионов Zn^{++} , причем сама заряжается отрицательно, вследствие накопления избытка электронов на ней. Однако этот процесс скоро достигает предела, и растворение цинка прекращается. Если же цинковую пластинку проволокой соединить с медной, то избыточные электроны, накопившиеся на цинковой пластинке, начнут переходить на медный электрод. Таким путем между цинком и медью возникает электрический ток (внешняя цепь).

Перешедшие на медную пластинку электроны нейтрализуют катионы меди Cu^{++} из медного купороса. Образующиеся при этом электронейтральные атомы меди осаждаются на пластинку из этого металла. Освобождающиеся из молекул CuSO_4 сульфат-ионы SO_4^{--} через пористую перегородку (диафрагму) *mn*

троникают в катодное отделение, а катионы цинка постепенно переходят в анодное отделение (внутренняя цепь).

Удаление с цинковой пластинки избытка электронов и связывание катионов цинка перешедшими сюда сульфат-ионами обеспечивают переход в раствор новых количеств катионов цинка. Выделяющиеся при этом электроны по проволоке перетекают к медному аноду и т. д.

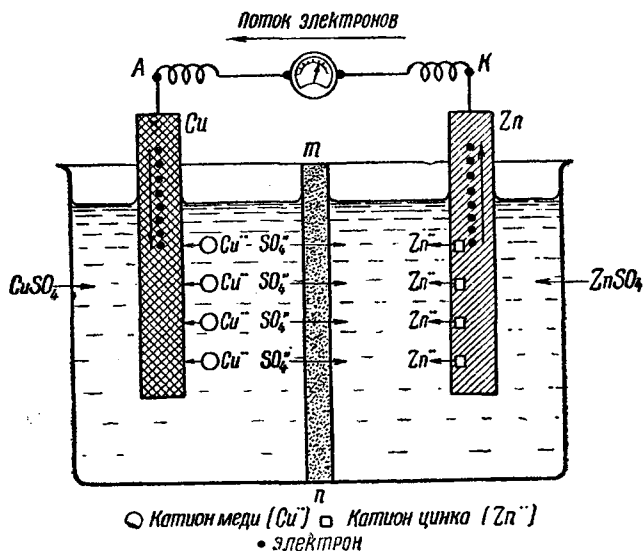


Рис. 41. Схема процессов в гальваническом элементе Якоби — Даниеля:

m—пористая диафрагма; *A*—анод; *K*—катод.

По мере работы гальванического элемента цинковая пластинка постепенно растворяется, посылая в раствор все новые количества катионов Zn^{2+} . Катионы меди в анодном отделении выделяются на электроде, постепенно замещаясь в растворе катионами цинка, перешедшими сюда из катодного отделения. Когда весь цинк растворится, т. е. перейдет в состояние катионов Zn^{2+} , тогда электрический ток прекращается. Таким образом, при работе гальванического элемента Якоби—Даниеля происходит постепенное растворение более активного (менее благородного) металла цинка.

Мы видим, что при работе гальванического элемента имеет место одновременный перенос электричества по двум цепям: внешней (поток электронов по проволоке) и внутренней (поток ионов в жидкой фазе элемента). При этом цинк для внешней цепи играет роль катода (посылает во внешнюю цепь отрицательные заряды), а для внутренней—анода (посылает во внут-

ренную цепь положительные заряды). Соответственно этому медь во внешней цепи играет роль анода, а во внутренней — роль катода.

Гальванический элемент может быть составлен из пар самых разнообразных металлов. При погружении их в растворы солей тех же металлов наблюдается электрический ток. При работе всех подобных гальванопар всегда разъедается более активный (менее благородный) металл. Например, в процессе работы гальванопары алюминий — медь будет постепенно растворяться алюминий, в гальванопаре медь — серебро будет разъедаться медь и т. д.

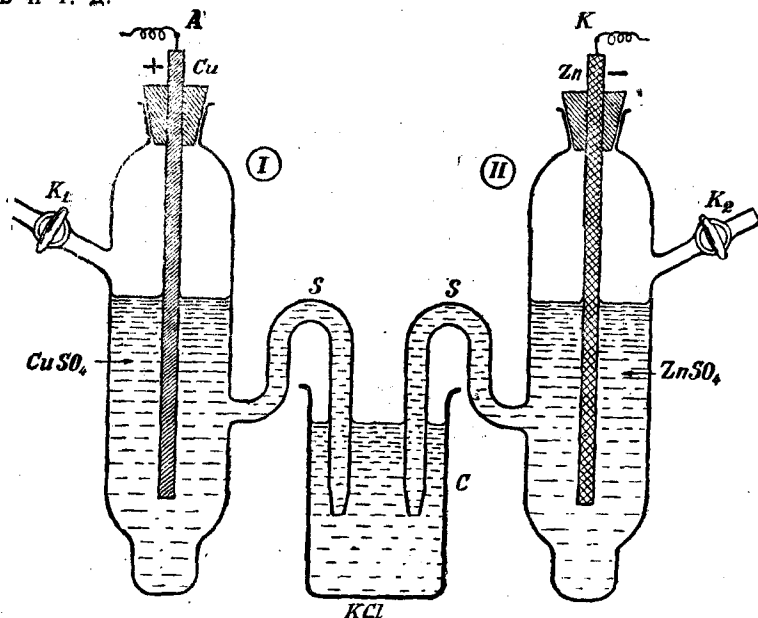


Рис. 42. Модификация гальванического элемента Якоби—Даниеля (химическая цепь):

I и *II*—полуэлементы; *A*—анод; *K*—катод; *KCl*—промежуточная жидкость.

§ 4. Нормальные потенциалы. Гальванический элемент Якоби—Даниеля можно выполнить в модификации, представленной на рис. 42. Сосудик *I* своеобразной формы, небольшой емкости, содержит медный электрод, погруженный в раствор CuSO_4 , а сосудик *II* — цинковый электрод в растворе ZnSO_4 .

Оба электролита сообщаются между собой при помощи трубочек *SS* через сосуд *C* с раствором KCl (последний заменяет собой пористую диафрагму элемента)¹. Подобное же устройство применяют и для ряда других гальванических элементов, служащих для электрохимических измерений и обычно называемых гальваническими цепями.

¹ Роль промежуточного раствора KCl разъясняется в § 8 (стр. 193).

Из рис. 42 видно, что элемент Якоби—Даниеля (как и всякий гальванический элемент) может быть составлен из двух независимых друг от друга частей, называемых полуэлементами (*I*—медный полуэлемент, *II*—цинковый полуэлемент). Комбинируя попарно полуэлементы различных металлов, можно составить разнообразные гальванические цепи. Например, цинковый полуэлемент можно заменить железным (Fe/FeSO_4), марганцевым (Mn/MnSO_4) и т. д. Э.д.с. гальванической цепи E определяется разностью между электродными потенциалами e_1 и e_2 , т. е.

$$E = e_1 - e_2. \quad (12-1)$$

Э.д.с. гальванического элемента в целом, т. е. величина E , может быть определена с достаточной точностью опытным путем. Однако до сих пор нет простого метода, при помощи которого можно было бы легко измерять единичные электродные потенциалы (т. е. e_1 и e_2). В связи с этим один из электродных потенциалов условно принимают за нуль и с ним сравнивают все другие. В качестве такого электрода сравнения избран водородный электрод. Нормальный водородный электрод сравнения имеет следующее устройство (рис. 43)¹.

Платиновая пластинка покрывается слоем мелко-раздробленной платины (платиновой чернью), что сильно увеличивает поверхность соприкосновения металла с водородом. Платина наполовину погружается в раствор какой-нибудь кислоты (обычно серной) такой концентрации, чтобы в нем содержался 1 г-ион свободных гидратированных H^+ -ионов на 1 л раствора, т. е. чтобы $[\text{H}^+] = 1$. Металл насыщается водородом под давлением газа, равным 760 мм рт. ст. Такая насыщенная водородом платиновая пластинка ведет себя так, как будто

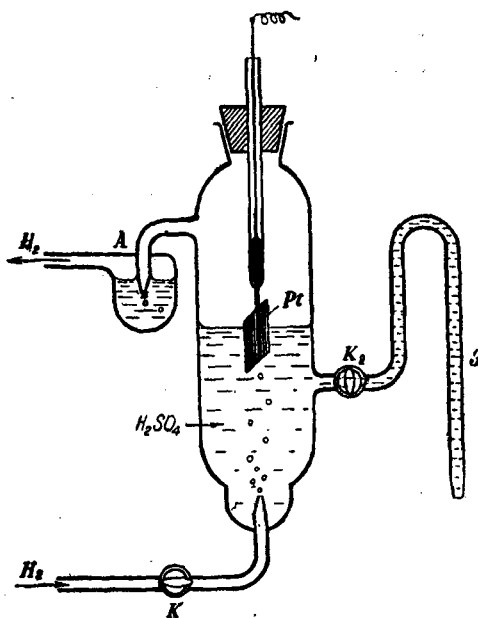


Рис. 43. Водородный электрод:
А—гидравлический затвор; S—сифон.

¹ Существует несколько типов конструкций водородного электрода.

бы она состоит из твердого водорода¹. Скачок потенциала на границе $H_2/2H^+$ имеет определенную величину, которая, как оговорено выше, условно принята равной нулю.

Цепь, составленная из электродов нормального водородного и исследуемого, дает э.д.с., равную электродному потенциалу последнего (относительно водорода). Этот потенциал, как мы рассмотрели выше, зависит как от электролитической упругости растворения металла, так и от концентрации одноименных с ним катионов в растворе. Для того чтобы была яснее видна роль природы металлов, исследуют их электродные потенциалы при равной концентрации катионов в растворе. В этих условиях э.д.с. каждого отдельного электрода определяется электролитической упругостью растворения данного металла, т. е. будет зависеть только от его свойств. Для сравнения электродных потенциалов металлов пользуются такими концентрациями растворов электролитов, которые содержали бы 1 г-ион свободных гидратированных катионов соответствующего металла на 1 л раствора. Измеренные в этих условиях электродные потенциалы называют нормальными и обозначают через e_0 . Итак, *нормальным называют потенциал металла, измеренный относительно нормального водородного электрода при условии, что концентрация свободных гидратированных катионов данного металла в растворе равна одному грамм-иону в литре.*

Знак нормального электродного потенциала соответствует знаку заряда, приобретаемому металлом в цепи с нормальным водородным электродом.

Располагая металлы в ряд по величине их нормальных электродных потенциалов, мы получаем так называемый «ряд напряжений» (табл. 39).

Ряд напряжений представляет собой количественную электрохимическую характеристику ряда металлов. Металлы, расположенные до водорода, условно называются «неблагородными». Они характеризуются большей электролитической упругостью растворения, чем водород; приобретают отрицательный потенциал по отношению к нормальному водородному электроду; отличаются химической активностью; вытесняют водород из кислот, растворяясь при этом.

Металлы, расположенные в ряду после водорода, называются «благородными». Они характеризуются меньшей электролитической упругостью растворения, чем водород. По отношению к нормальному водородному электроду приобретают положительный потенциал. Отличаются большей стойкостью против окисления, водород из кислот не вытесняют, химически менее активны.

¹ Поверхность электрода, являющегося смесью (сплавом) двух элементов, приобретает потенциал, свойственный менее благородному элементу с большей электролитической упругостью растворения. У водорода последняя значительно выше, чем у платины (табл. 39). Поэтому потенциал платинового электрода, насыщенного водородом, зависит только от водорода.

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ
Нормальные (стандартные) электродные потенциалы ϵ_0 (в) при 25°

Электрод	Электродный процесс	ϵ_0	Электрод	Электродный процесс	ϵ_0
А. Металлы					
Li/Li \cdot	Li \rightleftharpoons Li \cdot + e	-3,01	Pb/Pb $\cdot\cdot$	Pb \rightleftharpoons Pb $\cdot\cdot$ + 2e	-0,126
Rb/Rb \cdot	Rb \rightleftharpoons Rb \cdot + e	-2,98	H $_2$ /2H \cdot	H $_2$ \rightleftharpoons 2H \cdot + 2e	0,0000
K/K \cdot	K \rightleftharpoons K \cdot + e	-2,92	Cu/Cu $\cdot\cdot$	Cu \rightleftharpoons Cu $\cdot\cdot$ + 2e	+0,34
Ba/Ba $\cdot\cdot$	Ba \rightleftharpoons Ba $\cdot\cdot$ + 2e	-2,92	Cu/Cu \cdot	Cu \rightleftharpoons Cu \cdot + e	+0,52
Sr/Sr $\cdot\cdot$	Sr \rightleftharpoons Sr $\cdot\cdot$ + 2e	-2,89	Hg/Hg $\cdot\cdot$	Hg \rightleftharpoons Hg $\cdot\cdot$ + 2e	+0,854
Ca/Ca $\cdot\cdot$	Ca \rightleftharpoons Ca $\cdot\cdot$ + 2e	-2,84	Hg/Hg \cdot	Hg \rightleftharpoons Hg \cdot + e	+0,798
Na/Na \cdot	Na \rightleftharpoons Na \cdot + e	-2,713	Ag/Ag \cdot	Ag \rightleftharpoons Ag \cdot + e	+0,799
Mg/Mg $\cdot\cdot$	Mg \rightleftharpoons Mg $\cdot\cdot$ + 2e	-2,38	Au/Au \cdot	Au \rightleftharpoons Au \cdot + e	+1,7
Al/Al $\cdot\cdot\cdot$	Al \rightleftharpoons Al $\cdot\cdot\cdot$ + 3e	-1,66	Б. Металлоиды		
Mn/Mn $\cdot\cdot$	Mn \rightleftharpoons Mn $\cdot\cdot$ + 2e	-1,05	S/S $\cdot\cdot$	S $\cdot\cdot$ \rightleftharpoons S + 2e	-0,51
Zn/Zn $\cdot\cdot$	Zn \rightleftharpoons Zn $\cdot\cdot$ + 2e	-0,763	J $_2$ /J \cdot	J \cdot \rightleftharpoons $\frac{1}{2}$ J $_2$ + e	+0,536
Fe/Fe $\cdot\cdot$	Fe \rightleftharpoons Fe $\cdot\cdot$ + 2e	-0,44	Br $_2$ /Br \cdot	Br \cdot \rightleftharpoons $\frac{1}{2}$ Br $_2$ + e	+1,066
Cd/Cd $\cdot\cdot$	Cd \rightleftharpoons Cd $\cdot\cdot$ + 2e	-0,402	Cl $_2$ /Cl \cdot	Cl \cdot \rightleftharpoons $\frac{1}{2}$ Cl $_2$ + e	+1,358
Tl/Tl \cdot	Tl \rightleftharpoons Tl \cdot + e	-0,335	F $_2$ /F \cdot	F \cdot \rightleftharpoons $\frac{1}{2}$ F $_2$ + e	+2,85
Co/Co $\cdot\cdot$	Co \rightleftharpoons Co $\cdot\cdot$ + 2e	-0,27			
Ni/Ni $\cdot\cdot$	Ni \rightleftharpoons Ni $\cdot\cdot$ + 2e	-0,23			
Sn/Sn $\cdot\cdot$	Sn \rightleftharpoons Sn $\cdot\cdot$ + 2e	-0,140			

При составлении гальванической цепи из каких-либо двух металлов, пользуясь табл. 39, можно указать, какой из них будет обладать положительным электродным потенциалом, а какой — отрицательным. Например, в гальванической паре медь — цинк анодом будет медь, катодом — цинк. По данным таблицы, можно подсчитать и величину э.д.с. гальванической цепи по формуле

$$E = e_{01} - e_{02},$$

где: e_{01} — положительный электродный потенциал, e_{02} — отрицательный.

Так, например, для элемента Якоби—Даниеля имеем $e_{01} = +0,34$ вольта, $e_{02} = -0,76$ вольта. Отсюда подсчитываем э.д.с. элемента:¹

$$E = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ вольта.}$$

Ряд напряжений металлоидов разработан далеко не так полно, как для металлов. Нормальные потенциалы некоторых металлоидов в вольтах приведены в табл. 39.

Зависимость электродного потенциала данного металла от концентрации его ионов в растворе выражается следующей формулой:

$$e = e_0 + \frac{0,059}{n} \lg C_i \text{ вольт (при } 25^\circ\text{C).} \quad (12-2)$$

В этой формуле e_0 — нормальный потенциал металла (по табл. 39), n — заряд иона металла (его валентность) и C_i — концентрация этих ионов в растворе в г-ион/л ($C_i = C_{ак}$ — стр. 148).

Формула (12-2) легко выводится из формулы Нернста (стр. 179):

$$e = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_i}{K_s} = \frac{0,059}{n} \lg C_i - \frac{0,059}{n} \lg K_s. \quad (a)$$

При $C_i = 1$ г-ион/л $\lg C_i = \lg 1 = 0$. Тогда из формулы (a) получаем

$$e_0 = - \frac{0,059}{n} \lg K_s. \quad (б)$$

Последнее выражение представляет собой нормальный электродный потенциал, который и обозначен в выражении (б) через e_0 .

Формула (12-2) дает возможность по известному нормальному потенциалу металла вычислить электродный потенциал для любых концентраций электролита в полуэлементе при 25°C .

¹ Для случая, когда концентрация катионов в обоих полуэлементах гальванической цепи равна по 1 г-ион/л.

Пример. Вычислить электродный потенциал алюминия, погруженного в миллимолярный раствор своей соли [например, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$].

Решение. $e_0 = 1,66$ в (по таблице); $C = 0,001 = 10^{-3}$ г-моль/л; для данного раствора, как разбавленного, $\alpha = 1$; $k = 2$ и $C_i = 10^{-3} \cdot 1 \cdot 2 = 2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; $n = 3$. Согласно формуле имеем:

$$e = e_0 + \frac{0,059}{n} \lg C_i = (-1,66) + \frac{0,059}{3} \lg 2 \cdot 10^{-3} = -1,72 \text{ в.}$$

В случае водородного электрода в формуле Нернста $n = 1$ и концентрация ионов водорода в электролите $C_i = [\text{H}^+]$ г-ион/л. Для этого случая имеем

$$e_B = e_0 + 0,059 \lg [\text{H}^+].$$

Так как потенциал нормального водородного электрода принят равным нулю, т. е. $e_0 = 0$, то получаем

$$e_B = 0,059 \lg [\text{H}^+] \text{ в} = 59 \lg [\text{H}^+] \text{ мв.} \quad (12-3)$$

Встречающиеся на практике концентрации водородных ионов, как правило, ниже нормальной ($[\text{H}^+] < 1$). Из формулы (12-3) видно, что электрод, составленный с применением таких растворов, заряжается отрицательно по сравнению с нормальным водородным электродом. Так, например, при $[\text{H}^+] = 0,1 = 10^{-1}$ г-ион/л получаем $e_B = 59 \cdot \lg 10^{-1} = -59$ мв; при $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ г-ион/л $e_B = 59 \cdot \lg 10^{-2} = -118$ мв и т. д. Таким образом, чем концентрация водородных ионов в электродной жидкости ниже нормальной, тем более отрицателен этот электрод по сравнению с нормальным.

§ 5. Формула Нернста для э.д.с. гальванической цепи. Э.д.с. гальванической цепи определяется той максимальной разностью потенциалов, которая получается в результате взаимодействия отдельных электродов, образующих цепь, а именно: она равна разности электродных потенциалов

$$E = e_1 - e_2. \quad (12-4)$$

Здесь E — общая э.д.с. гальванической цепи, e_1 и e_2 — отдельные электродные потенциалы.

Пусть валентности металлов, образующих электроды, равны n_1 и n_2 . Тому же будут равны и валентности образуемых ими катионов. Далее, C_{n1} — концентрация катионов первого электролита (в первом полуэлементе) и C_{n2} — концентрация катионов второго электролита (во втором полуэлементе). Согласно формуле Нернста для первого электролита имеем (e_{01} и e_{02} — нормальные электродные потенциалы)

$$e_1 = e_{01} + \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg C_{n1} \quad (\text{а})$$

и, соответственно, для второго электролита

$$e_2 = e_{02} + \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg C_{i2}. \quad (6)$$

Согласно (12—4)

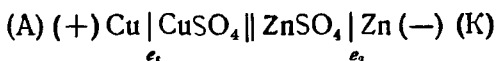
$$E = e_1 - e_2 = (e_{01} - e_{02}) + \left(\frac{0,059}{n_1} \cdot \lg C_{i1} - \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg C_{i2} \right). \quad (12-5)$$

Приведенная формула представляет собой общее выражение величины э.д.с. гальванического элемента.

В качестве примера вычислим э.д.с. следующей гальванической цепи: 1-й полуэлемент — Cu в 0,001 M растворе CuSO_4 ; 2-й полуэлемент — Zn в 0,1 M растворе ZnSO_4 . В этом случае $n_1 = n_2 = 2$; $e_{01} = +0,34$ и $e_{02} = -0,76$ (согласно данным табл. 39); $C_{i1} = 0,001 = 10^{-3}$; $C_{i2} = 0,1 = 10^{-1}$. Подставив эти данные в формулу (12—3), получаем:¹

$$\begin{aligned} E &= (+0,34) - (-0,76) + \left(\frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-3} - \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-1} \right) = 1,1 + \\ &+ 0,0295 (\lg 10^{-3} - \lg 10^{-1}) = 1,1 + 0,0295 \cdot (-3 + 1) = 1,1 - 2 \cdot 0,0295 = \\ &= 1,041 \text{ вольт} \end{aligned}$$

§ 6. Химическая цепь. Существует несколько типов гальванических цепей. В химических цепях э.д.с. возникает за счет химических процессов. Примером химической цепи является рассмотренный нами элемент Якоби—Даниеля, схема которого записывается так:

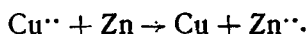


Электрическая энергия возникает за счет химической. При работе элемента Якоби—Даниеля имеют место такие реакции:

на катоде (K).... $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e$ (отдача электронов)

на аноде (A).... $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ (присоединение электронов)

Суммарный процесс



В молекулярной форме тот же процесс может быть выражен следующим уравнением:



¹ При вычислении э.д.с. гальванического элемента более отрицательный электродный потенциал вычитается из более положительного.

Мы видим, что в основе работы гальванического элемента Якоби—Даниеля лежит химическая реакция восстановления ионов меди до металла за счет электронов цинка. В результате вес медного электрода увеличивается, а цинкового—уменьшается.

Химические цепи могут быть составлены из любых двух различных металлов, погруженных в растворы солей этих металлов. При этом анодом всегда является более «благородный» металл (стр. 184), а катодом — менее благородный (более химически активный) металл. Последний при работе химической цепи растворяется, отдавая электроны ионам благородного металла, восстанавливая их.

Общая формула для расчета э.д.с. химической цепи получается в таком виде (если $n_1=n_2=n$)

$$E = (e_{01} - e_{02}) + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{i1}}{C_{i2}}. \quad (12-6)$$

Следовательно, э.д.с. химической цепи зависит от нормальных потенциалов металлов и от логарифма отношения ионных концентраций электролитов в обоих полуэлементах.

Последняя формула показывает, что одновременное одинаковое изменение ионных концентраций растворов в обоих полуэлементах не отражается на величине э.д.с. гальванической цепи. Но изменение концентрации только в одном полуэлементе уже сильно влияет на э.д.с. цепи.

В частном случае, когда концентрации соответствующих катионов у обоих электродов равны, т. е. когда $C_{i1} = C_{i2}$, из формулы (12—6) получаем:

$$\frac{C_{i1}}{C_{i2}} = 1; \lg 1 = 0; \frac{0,059}{n} \cdot 0 = 0 \quad (12-6a)$$

$$E = e_{01} - e_{02}.$$

Таким образом, при равных концентрациях ионов электролитов, образующих полуэлементы, э.д.с. гальванической цепи равна разности нормальных электродных потенциалов металлов, образующих гальваническую пару.

Приведем примеры химических цепей (для нормальных электродов)¹:

1. Медно-цинковая цепь:



$$E = e_{01} - e_{02} = (+0,34) - (-0,76) = 1,1 \text{ в.}$$

2. Кадмиево-цинковая цепь:



$$E = e_{01} - e_{02} = (-0,40) - (-0,76) = 0,36 \text{ в.}$$

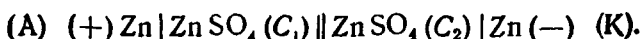
¹ Нормальные электродные потенциалы взяты по табл. 39.

3. Серебряно-таллиевая цепь:



$$E = e_{01} - e_{02} = (+0,80) - (-0,34) = 1,14 \text{ в.}$$

§ 7. Концентрационная цепь. Можно получить электрическую энергию от элемента, оба электрода которого состоят из одного и того же металла, погруженного в растворы его ионов различной концентрации. Такие элементы получили название **концентрационных**. Примером может служить элемент, составленный из цинковых электродов, погруженных в раствор цинкового купороса различной концентрации (рис. 44). Схема такой гальванической цепи следующая:



В этой схеме C_1 и C_2 —концентрации электролитов, причем примем, что $C_1 > C_2$.

Так как металл в обоих полуэлементах один и тот же, то и поверхностная растворимость электродов K_s (стр. 178) одна и та же. Но различие в концентрации катионов металла приводит к тому, что равновесие металл \rightleftharpoons катионы этого металла в растворе в обоих полуэлементах неодинаково. В полуэлементе, содержащем менее концентрированный раствор электролита, оно будет несколько сдвинуто вправо по сравнению со вторым полуэлементом: цинк может посылать больше катионов в разбавленный раствор. В результате на этом электроде возникает некоторый избыток электронов. Последние будут перемещаться к электроду, погруженному в более концентрированный раствор электролита. Электрод, представленный на приведенной выше схеме справа, приобретает отрицательный заряд, т. е. становится катодом, а электрод, записанный слева, — явится анодом концентрационного элемента.

Электроны, перетекшие с катода на анод, заряжают цинк в этом полуэлементе отрицательно. В результате часть катионов Zn^{++} из более концентрированного раствора ZnSO_4 выделяется на металле анода. Металл катода в гальванической цепи постепенно растворяется, посылая в раствор катионы, а анод покрывается слоем частиц металла из раствора и увеличивается в весе.

В катодном отделении концентрационного элемента (рис. 44)¹ концентрация катионов цинка повышается (вследствие частичного растворения вещества катода). В анодном же отделении наблюдается обратная картина: благодаря частичному «высаживанию» Zn^{++} -ионов на металл концентрация их понижается. Это приводит к выравниванию ионной концентрации в обоих отделениях гальванического элемента. Анионы SO_4^{--} , оставшиеся без пары в анодном отделении, диффундируют через пористую

¹ О нижней части рисунка см. § 9.

диафрагму *mn* в катодное отделение. Здесь они становятся парными для Zn^{++} -ионов, переходящих в раствор с цинкового катода. Это также способствует выравниванию концентраций растворов, составляющих элемент. Частично оно идет также и путем диффузии $ZnSO_4$ из места с большей концентрацией (анодная жидкость) в место с меньшей концентрацией соли (катодная жидкость). Когда концентрации обоих растворов выравняются, т. е. $C_1 = C_2$, имеем $E = 0$ и гальванический элемент перестает работать.

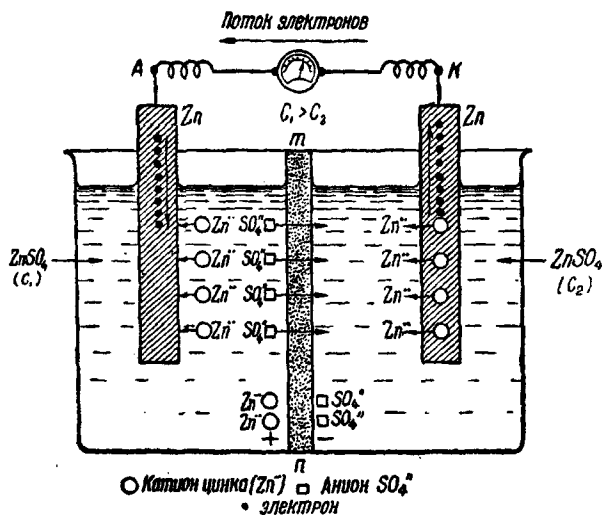


Рис. 44. Схема процессов в цинковом концентрационном элементе:

A—анод; K—катод внешней цепи; *mn*—пористая диафрагма.

Аналогично протекают процессы в элементах, составленных из двух одинаковых кадмиевых, никелевых и т. п. электродов. В этих цепях положительным электродом (анодом) является металл, погруженный в раствор своей соли более высокой концентрации, а катодом — металл, соприкасающийся с раствором электролита меньшей концентрации. При этом в процессе работы гальванического элемента металл на катоде растворяется, а на аноде — осаждается.

Выведем общую формулу для расчета э.д.с. концентрационной цепи.

Так как металл у концентрационных цепей один и тот же, то $e_{01} = e_{02}$ и, следовательно, $e_{01} - e_{02} = 0$, а также $n_1 = n_2 = n$. Учтя это, формулу (12—5) можем написать таким образом:

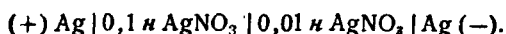
$$E = \frac{0,059}{n} \cdot (\lg C_{11} - \lg C_{12}) = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{11}}{C_{12}} \text{ в.} \\ = \frac{59}{n} \cdot \lg \frac{C_{11}}{C_{12}} \text{ мв.} \quad (12-7)$$

Из последней формулы вытекает, что э.д.с. концентрационной цепи пропорциональна логарифму отношения ионных концентраций электролита в обоих полуэлементах цепи.

Пример. Составлена концентрационная цепь из двух серебряных электродов и двух растворов нитрата серебра:

$$C_1 = 0,1 \text{ н AgNO}_3 \text{ и } C_2 = 0,01 \text{ н AgNO}_3.$$

Схема цепи



Вычислить э.д.с. цепи, если известно, что $\alpha_1=0,815$ и $\alpha_2=0,938$.

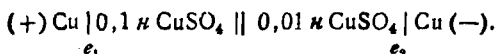
Расчет. В данном случае $n=1$. Имеющиеся числовые данные подставим в формулу.

$$E = \frac{59}{n} \cdot \lg \frac{C_1 \cdot \alpha_1}{C_2 \cdot \alpha_2} = \frac{59}{1} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 0,815}{0,01 \cdot 0,938} = 54,5 \text{ мв.}$$

Если условно допустить (как это часто делается), что электролит в указанных в данном примере концентрациях полностью диссоциирован, т. е. принять, что $\alpha_1=\alpha_2=1$, то получим:

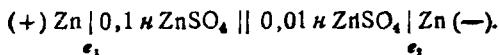
$$E = \frac{59}{1} \cdot \lg \frac{0,1}{0,01} = 59 \cdot \lg 10 = 59 \text{ мв}$$

Не следует полагать, что в концентрационном элементе анод цепи обязательно имеет положительный электродный потенциал по отношению к нормальному водородному электроду, а катод — отрицательный. В качестве примера рассмотрим такую гальваническую цепь:



Подсчет отдельных электродных потенциалов этой цепи по формуле (12—2) стр. 186 дает: $e_1=+311 \text{ мв}$ и $e_2=+282 \text{ мв}$. Таким образом, потенциал обоих медных электродов положителен. Однако электродный потенциал e_1 выше чем e_2 . В связи с этим медный электрод, опущенный в 0,1 н раствор CuSO_4 , будет служить анодом цепи, а Cu в 0,01 н растворе — катодом. Э.д.с. рассматриваемой цепи равна $E=e_1-e_2=311-282=29 \text{ мв}$.

Рассмотрим в качестве второго примера концентрационную цепь с цинковыми электродами:



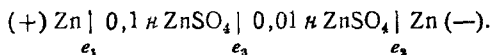
По формуле (12—2) для отдельных электродных потенциалов находим $e_1=-789 \text{ мв}$ и $e_2=-818 \text{ мв}$. Оба электродных потенциала по отношению к нормальному водородному электроду отрицательны. Электрод e_1 , как меньший по сравнению с e_2 , является более положительным и служит анодом всей цепи¹. Э.д.с. приведенной цепи равна $E=e_1-e_2=(-789)-(-818)=29 \text{ мв}^*$.

¹ Аналогичные соотношения существуют и для химических цепей, составляемых из двух благородных или двух неблагородных металлов.

* Напомним, что при вычислении э.д.с. цепи принято из потенциала анода вычитать потенциал катода.

Концентрационные цепи могут применяться для определения концентрации ионов труднорастворимых солей (AgCl и т. п.).

§ 8. Диффузионный потенциал. В гальванических элементах потенциалы возникают не только на границе соприкосновения металл—раствор, но и по месту соприкосновения двух растворов различной концентрации. Потенциал в этом случае называется диффузионным потенциалом. Например, в цинковой концентрационной цепи



e_1 и e_2 — электродные потенциалы, а e_3 — диффузионный потенциал.

Возникновение диффузионного потенциала связано с различиями в скоростях перемещения ионов электролита при диффузии их из более концентрированного в более разбавленный раствор. Например, в приведенной выше концентрационной цепи ионы Zn^{++} и SO_4^{--} будут диффундировать из 0,1 н раствора в 0,01 н раствор (см. рис. 44). Однако скорость диффузии катиона и аниона неодинакова: ее можно считать пропорциональной подвижностям ионов, которая у SO_4^{--} -ионов выше, чем у Zn^{++} -ионов. Поэтому при диффузии из более концентрированного раствора в менее концентрированный в единицу времени будет проникать больше SO_4^{--} -ионов, чем катионов Zn^{++} . В результате этого в более разбавленном растворе появится некоторый избыток SO_4^{--} -ионов, и раствор зарядится отрицательно. «Отстающие» катионы Zn^{++} сообщат более концентрированному раствору положительный заряд. Таким путем и возникает диффузионный потенциал. Мы видим, что при этом более разбавленный раствор приобретает заряд иона, отличающегося своей большей подвижностью по сравнению с другим ионом той же соли.

Величина диффузионного потенциала зависит от различий в концентрациях соприкасающихся растворов, а также от различий в подвижностях ионов, образующих электролит. Чем больше указанные различия, тем выше диффузионный потенциал. Например, диффузионный потенциал на границе соприкосновения растворов KCl/NaCl при отношении концентраций 1 : 10 равен +11,1 мв, т. е. достигает значительной величины.

При точных вычислениях э.д.с. гальванической цепи необходимо вводить поправки на диффузионный потенциал. Однако его влияние обычно устраняют. Это достигается включением промежуточного электролита между двумя полуэлементами (см. рис. 42). Для этого чаще всего берут KCl , электропроводность ионов которого приблизительно одинакова: $l_{\text{Cl}^-} = 66,3$; и $l_{\text{K}^+} = 63,5$ (при одинаковой электропроводности катиона и аниона диффузионный потенциал, вызываемый таким электролитом, равен нулю). Концентрация промежуточного электролита должна быть выше, чем концентрация раствора в полуэлементах. Кроме того, промежуточный электролит должен быть химически индифферентен по отношению к веществам, составляющим данную цепь. Обычно пользуются насыщенным раствором хлористого калия, который помещают в соединительную трубку (сифон) M (рис. 45). Для того чтобы раствор не выливался из сифона, поступают

следующим образом. В горячей воде растворяют агар-агар и сюда же вносят соль. После растворения соли еще горячим раствором заполняют сифон, держа его отверстиями вверх. Заполненным трубкам дают остыть. При охлаждении агар застудневает. Приготовленные таким путем «мостики» очень удобны для соединения полуэлементов в гальваническую цепь, отличаются хорошей электропроводностью (электропроводности KCl в водном растворе и в студне близки между собой). При применении подобных мостиков диффузионный потенциал резко понижается.

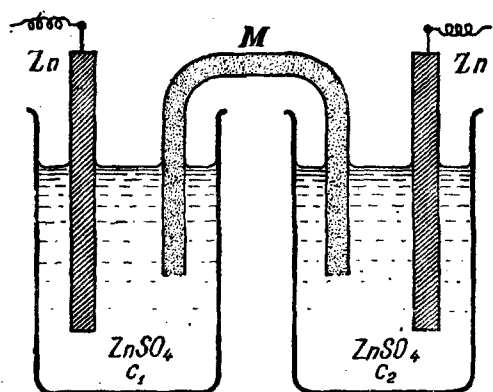


Рис. 45. Одна из форм соединительных мостиков:

M —агаровый сифон («мостик»).

§ 9. Типы концентрационных элементов. К концентрационным элементам относятся такие цепи, э.д.с. в которых возбуждается только различием концентраций веществ, составляющих гальваническую цепь. Эти различия могут касаться концентраций растворов электролитов в полуэлементах или же обуславливаться неодинаковым составом электродов. В связи с этим возможны концентрационные элементы двух типов.

Тип I: оба электрода совершенно одинаковы по составу (например, состоят из одного и того же металла) и имеют поэтому одинаковые физические и химические свойства. Э.д.с. цепи вызывается тем, что электроды находятся в соприкосновении с растворами хотя и одного и того же иона, но различной концентрации ($C_1 \neq C_2$).

Сюда относятся рассмотренные выше цепи (цинковая, серебряная и др.).

Тип II: растворы электролита, соприкасающиеся с обоими электродами, имеют одну и ту же концентрацию ($C_1 = C_2$), т. е. физически и химически тождественны. Электроды также содержат одно и то же действующее вещество, но различаются между собой

по процентному содержанию его. Это могут быть сплавы двух металлов неодинакового состава.

К концентрационным цепям второго типа относятся амальгамные цепи, электроды которых содержат неодинаковое количество растворенного металла, а также водородные цепи в том случае, когда платина на отдельных электродах насыщается водородом под различным давлением.

В концентрационных цепях типа I электролитическая упругость растворения металла на обоих электродах одна и та же (так как металл один и тот же). Равновесие металл \rightleftharpoons катионы металла в растворе смещается в ту или другую сторону в связи с различиями в концентрациях катионов, уже имеющихся в растворе (в полуэлементах). Это и является, как мы видели, источником э.д.с. концентрационных элементов этого типа.

Иная картина наблюдается в концентрационных цепях типа II. Изменение состава электрода влияет на величину его электролитической упругости растворения. При этом влияет процентное содержание менее благородной составной части электрода. Так, установлено, что при постепенном ее уменьшении электролитическая упругость растворения электрода также уменьшается¹.

Это сопровождается увеличением положительного потенциала последнего.

Рассмотрим в качестве примера цинково-ртутную амальгамную цепь. Растворением цинка в ртути готовят амальгамы с содержанием, например, 1 и 2% цинка. Полученные амальгамы жидки, как ртуть. Приготовленные растворы занимают нижние части сосудиков MN гальванического элемента (рис. 46). Электролит для обоих электродов один и тот же—раствор $ZnSO_4$, поэтому полуэлементы соедине-

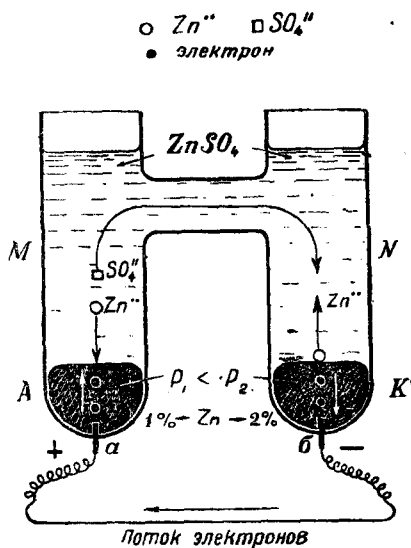


Рис. 46. Схема амальгамного элемента:

ρ_1 и ρ_2 —поверхностная растворимость соответственно 1 и 2% цинковых амальгам; а и б—впаянные в стекло платиновые проволочки-электроды.

¹ Такое уменьшение идет до величины, равной электролитической упругости растворения более благородной составной части сплава. Тогда в растворе переходят одновременно катионы обоих металлов. Так как электролитическая упругость растворения благородных металлов очень мала, то указанное имеет место только при очень незначительном содержании менее благородного металла в сплаве.

ны между собой (прибор имеет вид сообщающихся сосудов).

В сплаве цинк — ртуть менее благородным металлом является цинк. Поэтому оба электрода в рассматриваемом элементе будут вести себя, как цинковые, но с различной электролитической упругостью растворения металла. В правом сосудике, содержащем амальгаму с 2% Zn , она будет выше, чем в левом. Это значит, что в сосуде N из электрода будет переходить в раствор больше катионов Zn^{++} , чем в сосуде M , благодаря чему на электроде K создается некоторый избыток электронов. Электроны по проводу потекут к амальгаме с 1% Zn и вызовут осаждение некоторого количества катионов Zn^{++} из раствора $ZnSO_4$ на электрод A . Благодаря этим процессам концентрация амальгамы в сосуде N уменьшается, а в сосуде M — увеличивается. Когда концентрации выравняются, электролитические упругости растворения на обоих электродах также станут одинаковыми. В этом случае э.д.с. цепи становится равной нулю, и работа элемента прекращается.

В амальгамной цепи анодом является раствор с меньшим содержанием неблагородного металла, а катодом — с большим. Аналогичное имеет место и в других концентрационных цепях типа II.

Водородные концентрационные элементы могут быть как I, так и II типов. Если платина в обоих полуэлементах насыщается водородом под одинаковым давлением (например, 760 мм), то получаем цепь типа I, если под разным, то цепь типа II. Электроды действуют своей менее благородной составной частью, в данном случае водородом (платина практически не принимает участия в процессе). При этом электролитическая упругость растворения больше у электрода, насыщавшегося водородом под большим давлением. Этот электрод будет служить катодом цепи. Положительным полюсом элемента (анодом) служит платина, менее насыщенная водородом. Электролитом является раствор какой-нибудь кислоты. Действие водородной концентрационной цепи типа II аналогично цинково-амальгамному элементу.

Возможны концентрационные элементы типа II с электродами, представляющими собой твердые растворы благородного и неблагородного металлов или их интерметаллические соединения.

§ 10. Окислительно-восстановительная цепь. Выше (стр. 177) было указано, что работа гальванических элементов, как источников электрической энергии за счет химической, основана на окислительно-восстановительных реакциях. В химических цепях, рассмотренных выше, такая реакция протекает между материалом самих электродов. Например, в элементе Якоби—Даниеля медный и цинковый электроды участвуют в окислительно-восстановительной реакции, выражаемой суммарным уравнением $Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu$.

Наряду с подобными цепями существуют гальванические элементы, в которых окислительно-восстановительная реакция проте-

каст не между материалом электродов, а между ионами электролитов, входящими в состав жидкой фазы цепи. Электроды в этом случае играют роль только переносчиков электронов между ионами электролитов, окисляющимися или же восстанавливающимися на поверхности электродов. Такие гальванические элементы носят название окислительно-восстановительных (окислительно-восстановительные цепи). В отличие от химической цепи при работе подобных элементов не происходит ни выделения металла на электроде, ни растворения его.

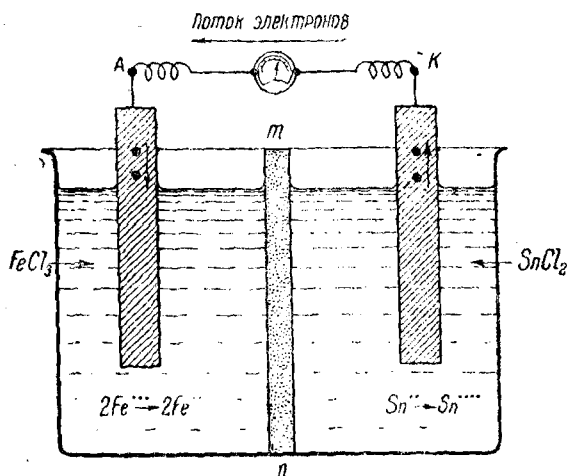
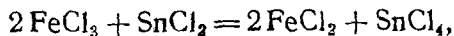
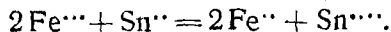


Рис. 47. Окислительно-восстановительная цепь.

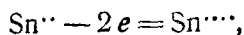
На рис. 47 представлена схема окислительно-восстановительной цепи, в основе которой лежит реакция



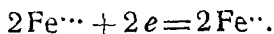
или в ионной форме



Для внешней цепи катодом гальванического элемента будет электрод, на котором идет процесс окисления ионов олова,



а анодом — электрод, на котором протекает восстановление ионов железа



Окислительно-восстановительные потенциалы (редокси-потенциалы), измеренные по отношению к нормальному водородному электроду, называются нормальными окисли-

тельно-восстановительными потенциалами. В табл. 40 приведены некоторые из этих потенциалов.

Таблица 40

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы при 25°C

Восстановители-окислители	E_0 (вольт)	Восстановители-окислители	E_0 (вольт)
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr} \dots\dots\dots$	-0,41	$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^- \dots\dots\dots$	+0,54
$1/2 \text{H}_2/\text{H}^+ \dots\dots\dots$	0	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \dots\dots\dots$	+0,77
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} \dots\dots\dots$	+0,15	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \dots\dots\dots$	+1,75
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \dots\dots\dots$	+0,17	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} \dots\dots\dots$	+1,82

Величина окислительно-восстановительного потенциала служит мерой интенсивности процесса окисления-восстановления, протекающего в данной среде.

Окислительно-восстановительные реакции играют очень большую роль в ряде биологических процессов. Эти процессы имеют

существенное значение для сельского хозяйства. Так, установлено, что для нормального развития растений необходимо, чтобы окислительно - восстановительный потенциал почвы лежал в пределах 0,2—0,7 в. Многие технологически важные системы пищевой промышленности являются окислительно - восстановительными. Редокс-потенциал этих систем оказывает большое влияние на протекание многих ферментативных процессов в них и на интенсивность биологического окисления-восстановления ряда биокolloидов.

§ 11. Каломельный электрод.

При установлении нормальных потенциалов металлов опытным путем, как указано выше, пользуются водородным электродом. В качестве электрода сравнения часто пользуются также каломельным электродом, приготов-

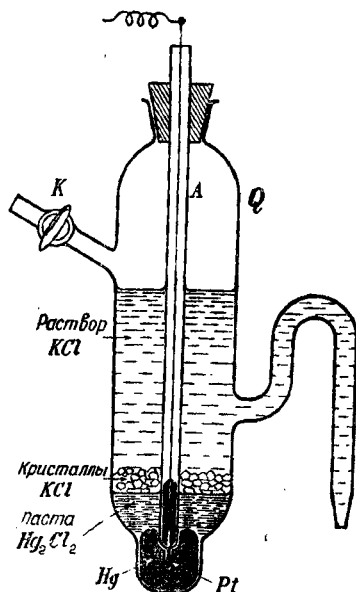


Рис. 48. Каломельный электрод.

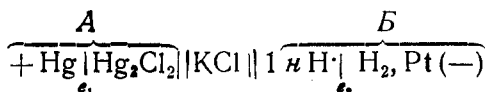
ление которого проще, причем и потенциал такого электрода достаточно устойчив.

Для приготовления нормального каломельного электрода на дно сосуда Q (рис. 48) помещают ртуть и покрывают ее сверху

пастой из каломели Hg_2Cl_2 . Сосудик заполняют насыщенным раствором KCl , который насыщен также каломелью¹.

Каломель — вещество, труднорастворимое в воде. Концентрация ионов Hg^{++} в растворе в связи с этим очень мала. Она еще понижается хорошо диссоциирующим хлористым калием, имеющим с каломелью общий ион Cl^- . При постоянной концентрации KCl и температуре концентрация ионов ртути в растворе остается постоянной, что обеспечивает необходимую устойчивость потенциала каломельного электрода. Электродом служит металлическая ртуть, которая включается в гальваническую цепь при помощи платиновой проволоочки, впаянной в трубку A и опущенной в ртуть.

В каломельном электроде потенциал возникает на поверхности соприкосновения металлической ртути с раствором ее катионов: $2\text{Hg}/\text{Hg}_2^{++}$. Электролитическая упругость растворения ртути меньше, чем у водорода. Поэтому в цепи с нормальным водородным электродом ртутно-каломельный электрод приобретает положительный потенциал (в цепи служит анодом). Напишем схему каломельно-водородной цепи



В этой схеме A — каломельный электрод, B — нормальный водородный электрод; e_1 и e_2 — их электродные потенциалы; KCl — раствор хлористого калия (промежуточная жидкость, о роли которой сказано выше). Определение э.д.с. цепи дает величину $E=0,25$ вольта (при 18°C).

Обозначим электродный потенциал каломельного электрода через e_k , тогда $e_1=e_k$. Потенциал нормального водородного электрода $e_2=e_0=0$. Для э.д.с. цепи имеем

$$E=e_1-e_2=e_k-e_0=+0,25 \text{ в.}$$

Как указано, $e_0=0$, следовательно

$$e_k=+0,25 \text{ в.} \quad (12-8)$$

Таким образом, потенциал каломельного электрода по отношению к нормальному водородному электроду равен $+0,25$ вольта. Более точно

$$e_k=+0,2503 \text{ в} = +250,3 \text{ мв}^*. \quad (12-8a)$$

¹ Для заполнения сосудика применяют иногда $0,1 \text{ н}$ и $1,0 \text{ н}$ растворы KCl , также насыщенные каломелью. В каждом из этих случаев получают иные электродные потенциалы.

* Это — для наиболее часто применяемого каломельного электрода с насыщенным раствором KCl . Для электрода с $0,1 \text{ н}$ раствором KCl потенциал равен $+0,337 \text{ в}$, а с нормальным раствором KCl $+0,283 \text{ в}$.

Отсюда для нормальных потенциалов металлов получаем следующие соотношения:

$$e_{0(\kappa)} = e_{0(s)} - 0,25 \text{ в} \quad (12-9)$$

$$e_{0(s)} = e_{0(\kappa)} + 0,25 \text{ в}, \quad (12-9a)$$

где $e_{0(\kappa)}$ — нормальный потенциал металла, измеренный по каломельному электроду, $e_{0(s)}$ — нормальный потенциал металла по нормальному водородному электроду.

Например, для цинка и меди имеем:

$$\text{Cu: } e_{0(s)} = +0,34 \text{ в; } e_{0(\kappa)} = (+0,34) + (-0,25) = +0,09 \text{ в;}$$

$$\text{Zn: } e_{0(s)} = -0,76 \text{ в; } e_{0(\kappa)} = (-0,76) + (-0,25) = -1,01 \text{ в.}$$

При вычислении э.д.с. гальванической цепи получают тождественные результаты при применении нормальных электродных потенциалов, измеренных как по водородному, так и по каломельному электродам. Например, для элемента Якоби — Даниеля имеем:

а) По водородной шкале: для меди $e_1 = +0,34$, для цинка $e_2 = -0,76$; $E = e_1 - e_2 = (+0,34) - (-0,76) = 1,1 \text{ в}$;

б) По каломельной шкале: для меди $e_1 = 0,09$, для цинка $e_2 = -1,01$; $E = e_1 - e_2 = (+0,09) - (-1,01) = 1,1 \text{ в}$, т. е. столько же, сколько и в первом случае.

§ 12. Хингидронный электрод. На потенциал данного электрода оказывают влияние не все ионы, находящиеся в растворе электролита, а только одноименные с материалом электрода: Zn^{++} -ионы при цинковом электроде, Cu^{++} -ионы при медном электроде и т. д. Другие катионы, присутствующие в растворе, не влияют на э.д.с. электрода. Изучая э.д.с. гальванической цепи, можно определять концентрации катионов, одноименных с веществом электродов.

Очевидно, что для определения концентрации водородных ионов в растворе необходимы водородные электроды. Для приготовления таких электродов металлическая платина должна быть насыщена чистым водородом под вполне определенным давлением газа. Однако получение H_2 , находящегося точно под заданным давлением, и в особенности тщательная очистка газа от примесей сопряжены с рядом технических трудностей, что препятствует применению газового водородного электрода в производственных условиях.

Удачная модификация водородного электрода была найдена в так называемом хингидронном электроде. Здесь чистый H_2 образуется в самой электродной жидкости, благодаря химическим превращениям вводимого в нее особого вещества — хингидрона. Хингидронный электрод представляет собой гладкую платиновую пластинку, погруженную в раствор электролита, к которому прибавлено небольшое количество кристаллического хингидрона.

Электроду придают обычную форму гальванического полуэлемента (рис. 49).

Хингидрон представляет соединение двух органических веществ — хинона и гидрохинона. Хинон является дикетоном, а гидрохинон — двухатомным фенолом. Указанные вещества имеют следующее строение:

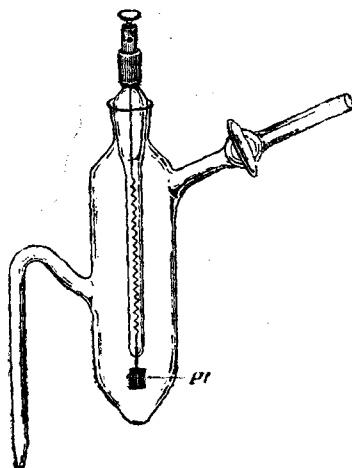
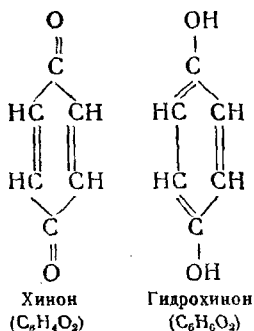
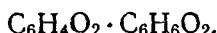


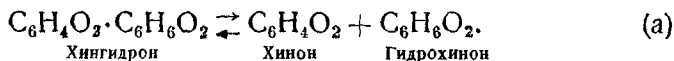
Рис. 49. Хингидронный электрод.

В состав частицы хингидрона входит одна молекула хинона и одна молекула гидрохинона; формула хингидрона

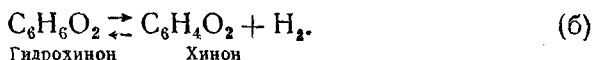


Хингидрон кристаллизуется в виде мелких темно-зеленых игл. Это — вещество, малорастворимое в воде: насыщенный раствор хингидрона содержит всего 0,005 моля его на 1 л воды.

Хингидрон в растворе частично распадается на хинон и гидрохинон по уравнению



Далее, гидрохинон частично распадается на хинон и водород



Константа равновесия последней реакции равна

$$K = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]},$$

откуда

$$[\text{H}_2] = K \cdot \frac{[\text{гидрохинон}]}{[\text{хинон}]},$$

В растворе, насыщенном хингидроном, отношение молекулярных концентраций гидрохинона и хинона равно единице. Отсюда

$$[\text{H}_2] = K.$$

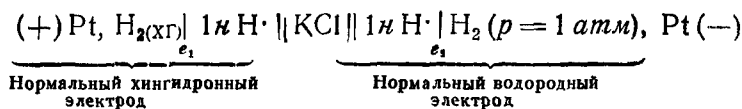
Таким образом, концентрация молекулярного водорода в насыщенном растворе хингидрона при данной температуре является величиной постоянной.

В хингидронном электроде водород, образующийся по реакции (б), распределяется между раствором и платиной. Платина, поглощая H_2 , начинает играть роль водородного электрода.

Однако по сравнению с нормальным водородным электродом здесь имеется одно очень существенное отличие. При приготовлении нормального водородного электрода платина насыщается газом, находящимся под давлением 1 атм. В хингидронном же электроде насыщение платины водородом идет под очень малым давлением: всего $10^{-24,4}$ атм (при 18°). Таким образом, насыщенность платины водородом в хингидронном электроде во много раз меньше, чем это имеет место у нормального водородного электрода. Но эта насыщенность строго постоянна, так как постоянна концентрация H_2 в растворе хингидрона.

Мы уже отмечали, что в системе Pt, H_2 менее благородной составной частью является водород. Далее, мы видели, что при уменьшении содержания в электроде менее благородной составной части электролитическая упругость растворения уменьшается. Это приводит к повышению положительного потенциала электрода. Следовательно, платина, насыщенная водородом в хингидронном электроде, будет иметь более высокий положительный потенциал, чем Pt в нормальном водородном электроде¹.

Можно определить нормальный потенциал хингидронного электрода. Для этого в полуэлемент (см. рис. 48) наливают раствор какой-нибудь кислоты с нормальной концентрацией водородных ионов ($[H^+] = 1$) и добавляют хингидрон, который быстро образует насыщенный раствор. Теперь составим гальваническую цепь из хингидронного и нормального водородного электродов. Схема этой цепи следующая (хг — хингидрон):



Положительным полюсом (анодом) цепи будет платина, менее насыщенная водородом, т. е. хингидронный электрод. Определение э.д.с. приведенной выше гальванической цепи дает величину

$$E = +0,7044\text{ в} = +704,4\text{ мв (при } 18^\circ\text{)}.$$

Обозначим нормальный электродный потенциал хингидронного электрода через $e_0(xг)$, тогда $e_1 = e_0(xг)$. Потенциал нормального

¹ Чем больше H_2 поглощено платиновым электродом, тем менее «благородно» он себя ведет, тем больше он смещается по величине электролитической упругости растворения к неблагородным металлам.

подородного электрода $e_2=e_0=0$. Для э.д.с. записанной хингидронно-водородной цепи имеем

$$E = e_1 - e_2 = e_{0(\text{ХГ})} - e_0 = +704,4 \text{ мв.}$$

Так как $e_0=0$, то

$$e_{0(\text{ХГ})} = +704,4 \text{ мв.} \quad (12-10)$$

Таким образом, потенциал нормального хингидронного электрода по отношению к нормальному водородному электроду равен $+704,4 \text{ мв}$ (при 18°C)¹.

Потенциал хингидронного электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Этот потенциал может быть вычислен по формуле ($n=1$):

$$e = e_0 + 59 \lg C_i$$

Для рассматриваемого случая $C_i=[\text{H}^+]$ и $e_0=e_{0(\text{ХГ})}=704,4 \text{ мв}$. Следовательно, потенциал хингидронного электрода в общем случае равен

$$e_{\text{ХГ}} = 704,4 + 59 \lg [\text{H}^+] \text{ мв.} \quad (12-10a)$$

Формула показывает, что при увеличении или уменьшении концентрации H^+ -ионов в 10 раз потенциал хингидронного электрода изменяется в ту же сторону на 59 мв. В растворе с нормальной концентрацией водородных ионов, т. е. при $[\text{H}^+]=1$, $\lg[\text{H}^+]=0$, $e_{\text{ХГ}}=e_{0(\text{ХГ})}=704,4 \text{ мв}$. Это — указанный выше нормальный потенциал хингидронного электрода.

Тот факт, что потенциал хингидронного электрода зависит только от концентрации водородных ионов в растворе, дает возможность применять указанный электрод для определения рН. Хингидронный электрод имеет в этом отношении существенные достоинства: он легко готовится (простым прибавлением хингидрона к испытуемому раствору), равновесие достигается очень быстро, потенциал электрода стойко сохраняется и т. д. Поэтому хингидронные электроды находят широкое применение для определения рН в производственных лабораториях.

В заключение сопоставим потенциалы электродов, применяемых при электрометрическом определении концентрации водородных ионов (в милливольтах).

1. Водородный электрод (стр. 187).

$$[\text{H}^+] = 1 \text{ (нормальный)} \dots e_0 = 0;$$

$$[\text{H}^+] \neq 1^* \dots \dots \dots e_{\text{В}} = 59 \lg [\text{H}^+].$$

¹ Величина указанного потенциала зависит от температуры. В пределах от 0° до 37° установлена такая зависимость: $e_{0(\text{ХГ})} = 0,7177 - 0,00074 t$. Для $t=18^\circ$ получается $e_{0(\text{ХГ})} = 0,7044$ вольта. Эта величина и приводится выше.

* Обычно $[\text{H}^+] < 1$ и $e_{\text{В}} < 0$.

2. Хингидронный электрод (стр. 203).

$[H^+] = 1$ (нормальный) ... $e_0(xH) = 704,4$;

$[H^+] \neq 1^* \dots \dots \dots e_{xH} = 704,4 + 59 \lg [H^+]$.

3. Каломельный электрод (стр. 199).

Состав стандартизирован; имеет постоянный потенциал, который при насыщенном растворе KCl равен $e_k = 250,3$.

§ 13. Нормальный элемент. Нормальными называются элементы, служащие для измерения э.д.с. Они должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Э.д.с. элемента должна быть точно известна;

2. Э.д.с. элемента не должна изменяться во времени.

3. Изменяемость э.д.с. с температурой должна быть минимальной и точно известной.

4. Э.д.с. элемента должна быть легко и точно воспроизводима. Это значит, что каждый новый экземпляр элемента, изготовленный по установленной рецептуре, должен обладать точно такой же э.д.с., как и любой другой экземпляр такого же элемента.

Указанным требованиям удовлетворяет нормальный элемент Вестона (рис. 50). Он состоит из двух соединенных между собой пробирок М и N со впаянными внизу платиновыми проволочками. В ко-

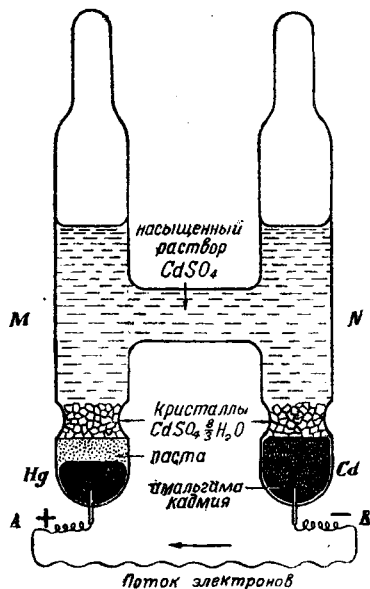


Рис. 50. Нормальный элемент Вестона.

лено М прибора наливается чистая ртуть. Поверх ртути помещается паста, приготовленная растиранием кристаллических

солей Hg_2SO_4 и $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ с насыщенным раствором суль-

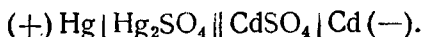
фата кадмия и с прибавлением нескольких капель ртути. В колено N помещается амальгама кадмия, состоящая из 12,5% Cd и 87,5% Hg. В оба колена вносится слой кристаллов сульфата

кадмия $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$.

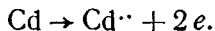
Электролитом служит насыщенный раствор сульфата кадмия, содержащий твердые кристаллы этого вещества. Заполненные пробирки запаиваются.

* Обычно $[H^+] < 1$.

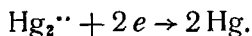
Схема элемента следующая:



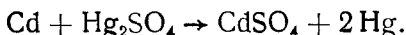
Электрохимический процесс, протекающий при работе элемента, заключается в следующем. Кадмий—менее благородный металл, чем ртуть. Поэтому амальгама кадмия будет действовать, как кадмиевый электрод¹. Как менее благородный металл, кадмий обладает более высокой электролитической упругостью растворения, чем ртуть. Атомы кадмия диссоциируют по уравнению



Катионы с поверхностного слоя Cd переходят в раствор, а остающиеся в избытке электроны от кадмиевого электрода по внешней цепи перетекают на ртутный электрод, где восстанавливают ртуть из раствора ее сульфата Hg_2SO_4 (в пасте) до металла



Следовательно, процессы, протекающие в работающем элементе Вестона, могут быть представлены следующим химическим уравнением:



Анодом элемента является ртуть, а катодом — амальгама кадмия.

Э.д.с. нормального элемента Вестона точно измерена. При 20° она равна

$$E_w = 1,0183 \text{ в.} \quad (12-11)$$

Эта величина э.д.с. длительно сохраняется элементом без изменения. Температурный коэффициент элемента очень мал. Установлено, что при повышении температуры на 10° э.д.с. элемента уменьшается на 0,5 милливольт.

Элемент Вестона принадлежит к числу обратимых и неполяризующихся.

Нормальные элементы не могут служить источником электрического тока. Они рассчитаны лишь на кратковременное включение и для малой силы тока. Особенно вредно для нормальных элементов короткое замыкание.

Измерение какого-либо источника э.д.с. при помощи нормального элемента обычно производится методом компенсации.

§ 14. Метод компенсации. Принцип метода состоит в том, что неизвестная э.д.с. гальванического элемента противопоставляется известной э.д.с. какого-нибудь источника тока. Для этих целей служит реохорд. Последний представляет собой тонкую

¹ Мы уже отмечали, что электрод, представляющий собой сплав двух металлов, действует, как менее благородная составная часть его.

проволоку длиной в 1 м, строго одинакового сечения по всей длине и имеющую значительное сопротивление. Проволока натянута на масштабную линейку, разделенную на сантиметры и миллиметры.

Составим электрическую цепь из аккумулятора и реохорда (рис. 51). Положительный полюс аккумулятора присоединим к

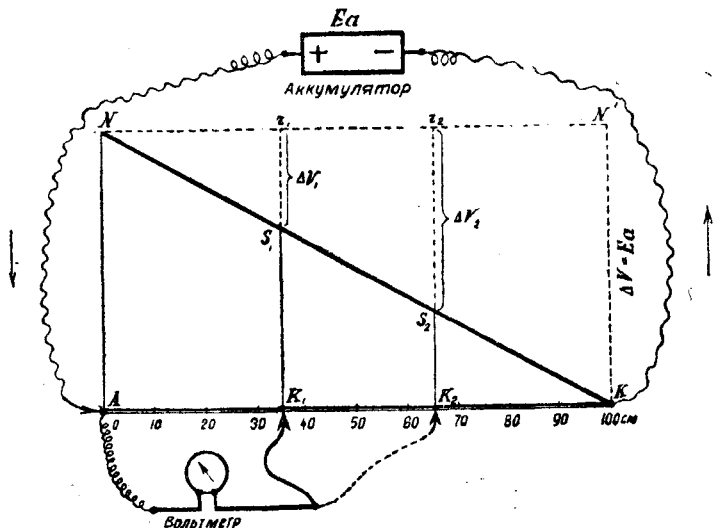


Рис. 51. Падение потенциала вдоль реохорда.

левой клемме реохорда (в точке А), а отрицательный — к правой (точка К). Направление тока показано на рисунке стрелками. Падение потенциала аккумулятора происходит совершенно равномерно вдоль проволоки реохорда между клеммами А и К*, что графически можно представить наклонной линией НК. Обозначим э.д.с. аккумулятора через Ea , а длину проволоки реохорда в мм через L . Тогда падение потенциала на каждый миллиметр проволоки составит

$$\Delta V_0 = \frac{Ea}{L}. \quad (a)$$

Если принять, что $Ea = 2v = 2000$ мв, а L , как указано выше, равно $100 \text{ см} = 1000 \text{ мм}$, то $\Delta V_0 = 2000 : 1000 = 2$. Это значит, что каждая точка на реохорде будет иметь потенциал на 2 мв выше, чем у соседней точки, расположенной от нее вправо на 1 мм.

Любые две точки на реохорде, расположенные на некотором расстоянии одна от другой, могут действовать точно так же, как

* Падением потенциала в соединительных проводах можно пренебречь (ввиду их малого сопротивления).

электроды какого-нибудь гальванического элемента. При этом э.д.с. получится тем более высокая, чем больше расстояние между выбранными точками. Например, если вольтметром измерить разность потенциалов между точками A и K_1 , то получим некоторую величину, равную ΔV_1 . Для этого случая, согласно соотношению (а), имеем:

$$\Delta V_1 = \frac{Ea}{L} \cdot \overline{AK_1}, \quad (6)$$

где $\overline{AK_1}$ — длина отрезка AK_1 .

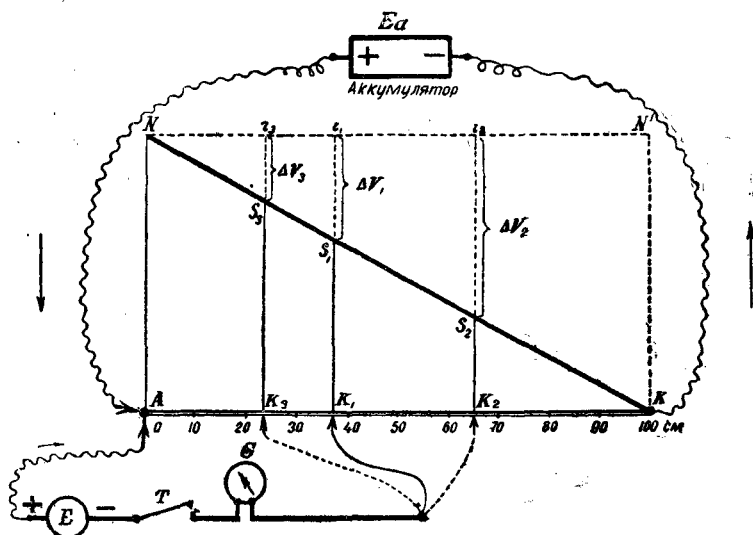


Рис. 52. Принцип потенциометрического определения электродвижущей силы элемента.

Если вольтметр присоединить к точкам A и K_2 , то получим разность потенциалов, равную ΔV_2 , причем $\Delta V_2 > \Delta V_1$ (так как ΔV_2 является уже большей долей э.д.с. аккумулятора, чем ΔV_1). Наконец, вольтметр, присоединенный к точкам A и K , покажет разность потенциалов, равную э.д.с. аккумулятора ($\Delta V = Ea$).

Теперь в электрической цепи, представленной на рис. 51, снимем вольтметр и вместо него включим в цепь какой-нибудь гальванический элемент E (рис. 52), а также чувствительный гальванометр G и ключ T .* От гальванометра идет гибкий провод, присоединяемый к скользящему контакту («ползунку»), свободно перемещающемуся вдоль реохорда AK . Гальваниче-

* Ключ по типу телеграфного позволяет включать боковую цепь на короткое время наблюдения и держать ее разомкнутой все остальное время. На рис. 53 подобный ключ представлен отдельно.

ский элемент включен в цепь таким образом, что его э.д.с. направлена противоположно э.д.с. аккумулятора (анод элемента в точке A соединяется с анодом аккумулятора, а катод элемента через ключ T , ползунок и реохорд — с катодом аккумулятора). Гальванический элемент и гальванометр составляют так называемую боковую цепь общей установки.

Поместим ползунок в точку K_1 реохорда (см. рис. 52). При помощи телеграфного ключа T включим цепь и обратим внимание на поведение стрелки гальванометра G . Предположим, что при включении боковой цепи стрелка гальванометра не

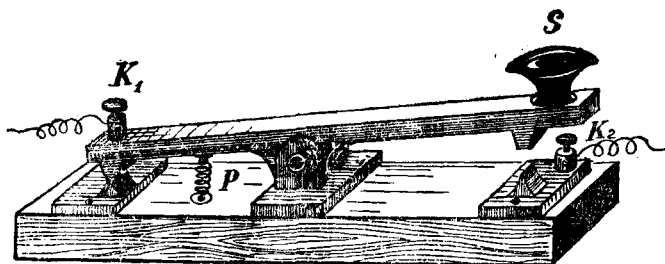


Рис. 53. Телеграфный ключ:
 K_1 и K_2 —клеммы; P —стягивающая пружина; S —нажимная кнопка.

смещается. Это укажет, что при отмеченном положении ползунка в точке K_1 в боковой цепи тока нет. Следовательно, в данном случае э.д.с. гальванического элемента полностью компенсирует равную ей и противоположно направленную разность потенциалов ΔV_1 , создаваемую аккумулятором между точками A и K_1 реохорда. Таким образом, на основании описанного опыта можно сказать, что э.д.с. гальванического элемента равна падению потенциала на реохорде между точками A и K_1 , т. е. что $E = \Delta V_1$, где E —э.д.с. испытуемого гальванического элемента.

Поставим теперь ползунок в точку K_3 . Падение потенциала на участке AK_3 равно ΔV_3 , причем $\Delta V_3 < \Delta V_1$ или $\Delta V_3 < E$ (так как в соответствии со сказанным выше $\Delta V_1 = E$). В этом случае уже не будет иметь места полная взаимная компенсация э.д.с. аккумулятора и гальванического элемента. В результате при замыкании ключа T в боковой цепи появится ток, посылаемый элементом (стрелка гальванометра отклонится).

Наконец, если ползунок поместить куда-нибудь правее точки K_1 , например в точку K_2 , то мы снова не получим полной взаимной компенсации э.д.с. обоих источников тока. В этом случае доля э.д.с., взятая от аккумулятора и равная ΔV_2 , больше э.д.с. элемента ($\Delta V_2 > \Delta V_1$, т. е. $\Delta V_2 > E$). При включении боковой цепи в ней снова появится ток, но на этот раз от аккумулятора (стрелка гальванометра также отклонится, но в другую сторону, чем в предыдущем случае).

Таким образом, путем соответствующего перемещения ползунка можно электродвижущей силе гальванического элемента противопоставить любую долю э.д.с. аккумулятора — от 0 (когда скользящий контакт находится в точке A реохорда) до полной э.д.с. аккумулятора (когда ползунок находится в точке K)¹.

Пусть, согласно рис. 52, имеем: $\overline{AK}_1=37\text{ см}=370\text{ мм}$; $\overline{AK}_2=660\text{ мм}$ и $\overline{AK}_3=230\text{ мм}$. Тогда, пользуясь формулой (6), получаем: $E=\Delta V_1=2\text{ мв}\cdot 370=-740\text{ мв}$; $\Delta V_2=2\cdot 660=1320\text{ мв}$ и $\Delta V_3=2\cdot 230=460\text{ мв}$. Когда ползунок находится в точке K_3 , ток в боковой цепи идет за счет гальванического элемента под разностью потенциалов, равной $740-460=280\text{ мв}$. Когда скользящий контакт помещен в точку K_2 реохорда, ток в боковой цепи идет за счет аккумулятора под разностью потенциалов $1320-740=580\text{ мв}$. Если, наконец, ползунок помещен в точку K_1 , то разность потенциалов в начале и конце боковой цепи равна $740-740=0$. В этом случае тока в боковой цепи нет.

§ 15. Определение э.д.с. гальванического элемента компенсационным методом. Из предыдущего параграфа видно, что определение э.д.с. гальванического элемента основано на установлении точки K_1 на реохорде, на которую нужно поместить ползунок с тем, чтобы тока в боковой цепи не было. Эта точка носит название «нулевой точки», или точки полной компенсации потенциалов. Тогда искомая э.д.с. гальванического элемента на основании соотношения (6) и рис. 52 может быть вычислена по следующей формуле:

$$E=\Delta V_1=\frac{E_a\cdot\overline{AK}_1}{\overline{AK}}=\frac{E_a\cdot\overline{AK}_1}{1000}, \quad (12-12)$$

где E_a —э.д.с. аккумулятора, \overline{AK}_1 — расстояние от точки A до нулевой точки K_1 на реохорде в миллиметрах и \overline{AK} — общая длина реохорда, равная 1000 мм.

Э.д.с. гальванического элемента обычно уменьшается по мере повышения силы тока, даваемого элементом. Поэтому истинное значение э.д.с. не может быть измерено в то время, когда элемент дает ток. Достоинство метода компенсации состоит в том, что он позволяет определять э.д.с. элемента при отсутствии электрического тока.

В основе расчета E по формуле (12—12) лежит предпосылка, что э.д.с. аккумулятора E_a точно известна. В действительности же э.д.с. аккумулятора может изменяться. Поэтому определение э.д.с. испытуемого элемента производят путем сравнения с э.д.с. нормального элемента. Схема установки дана на рис. 54. Элемент Вестона (E_w) и испытуемый элемент (E_x) расположены в боковой цепи параллельно. Переключатель Π позволяет включать в

¹ Очевидно, э.д.с. исследуемого элемента не должна быть выше, чем э.д.с. аккумулятора.

цепь то один из них, то другой; T — телеграфный ключ, G — чувствительный гальванометр¹.

Вводим в боковую цепь сначала испытуемый элемент, что соответствует положению переключателя Π , показанному на рис. 54. Перемещая ползунок вдоль по проволоке реохорда, находим точку, при которой тока в боковой цепи нет (нулевая точка для испытуемого элемента). Пусть это имеет место в точке K_x . Теперь отключаем испытуемый элемент и при помощи переключателя Π включаем нормальный, как это показано на рисунке пунтиром.

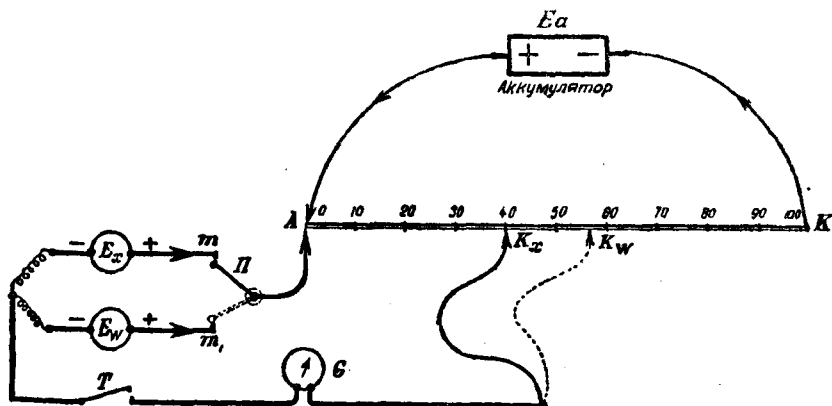


Рис. 54. Схема установки для определения электродвижущей силы гальванического элемента компенсационным методом

Так же находим на реохорде нулевую точку, при которой гальванометр показывает отсутствие тока в боковой цепи. Пусть это будет точка K_w . Расчет э.д.с. испытуемого элемента ведем следующим образом.

Согласно формуле (12—12), имеем для испытуемого элемента

$$E_x = \frac{E_a \cdot \overline{AK_x}}{\overline{AK}} \quad (a)$$

для элемента Вестона

$$E_w = \frac{E_a \cdot \overline{AK_w}}{\overline{AK}} \quad (6)$$

¹ Прибор, при помощи которого контролируется наличие или отсутствие тока в боковой цепи, называется нулевым инструментом. В качестве последнего обычно применяют стрелочный гальванометр. Могут применяться и другие приборы (например, капиллярный электрометр).

Почленно разделив (а) на (б), получаем

$$\frac{E_x}{E_w} = \frac{E_a \cdot \overline{AK_x} \cdot \overline{AK}}{E_a \cdot \overline{AK_w} \cdot \overline{AK}} = \frac{\overline{AK_x}}{\overline{AK_w}} = \frac{L_x}{L_w}, \quad (в)$$

где $L_x = \overline{AK_x}$ — длина отрезка AK_x (для испытуемого элемента) и $L_w = \overline{AK_w}$ — длина отрезка AK_w (для элемента Вестона).

Из формулы (в) вытекает

$$E_x = E_w \cdot \frac{L_x}{L_w} \quad (12-13)$$

В последней формуле $E_w = 1018,3$ мв, а величины L_x и L_w находят опытным путем.

Формула (12—13) показывает, что неизвестная э.д.с. элемента определяется совершенно независимо от абсолютного значения э.д.с. аккумулятора, лишь бы последняя не изменялась во время опыта, что контролируется путем повторного нахождения L_x .

Пример. Пусть, согласно положению ползунка, показанным на рис. 54 для испытуемого элемента $L_x = \overline{AK_x} = 400$ мм, а для элемента Вестона $L_w = \overline{AK_w} = 570$ мм. Тогда э.д.с. испытуемого элемента, согласно формуле (12—13), равна

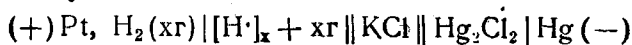
$$E_x = E_w \cdot \frac{L_x}{L_w} = 1018,3 \cdot \frac{400}{570} = 714,6 \text{ мв.}$$

§ 16. Потенциометрическое (электрометрическое) определение концентрации водородных ионов. Концентрацию водородных ионов в жидкости наиболее точно можно определить электрометрическим (потенциометрическим) путем. Методы, построенные на этом принципе, основаны на определении э.д.с. гальванической цепи, специально составляемой для указанной цели.

Для определения концентрации водородных ионов в растворе можно пользоваться различными гальваническими цепями. Рассмотрим две подобные цепи, как наиболее распространенные на практике.

Хингидронно-каломельная цепь. В качестве полуэлемента, содержащего исследуемый раствор, может служить обыкновенный химический стакан *A* малой емкости (рис. 55). К жидкости прибавляют небольшое количество порошка хингидрона так, чтобы остался небольшой избыток его в нерастворенном состоянии (это гарантирует необходимую насыщенность раствора хингидроном). Электродом служит отрезок платиновой проволоки, впаянный в дно стеклянной трубочки. Этот электрод на рис. 56 представлен отдельно. В трубочку для контакта налито немного ртути и вставлена медная проволока. Из приготовленного таким путем хингидронного полуэлемента и каломельного электрода *K*

и составляют гальваническую цепь. Схема этой цепи (хг — хингидрон) следующая:



Хингидронный электрод

Каломельный электрод

В приведенной схеме $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{хг})$ обозначает, что платина насыщается водородом за счет хингидрона. $[\text{H}^+]_{\text{x}}$ в свою очередь обозначает исследуемый раствор с неизвестной концентрацией водородных ионов, к которому прибавлен хингидрон; e_1 и e_2 — электродные потенциалы. KCl — соединительная жидкость, снижающая диффузионный потенциал.

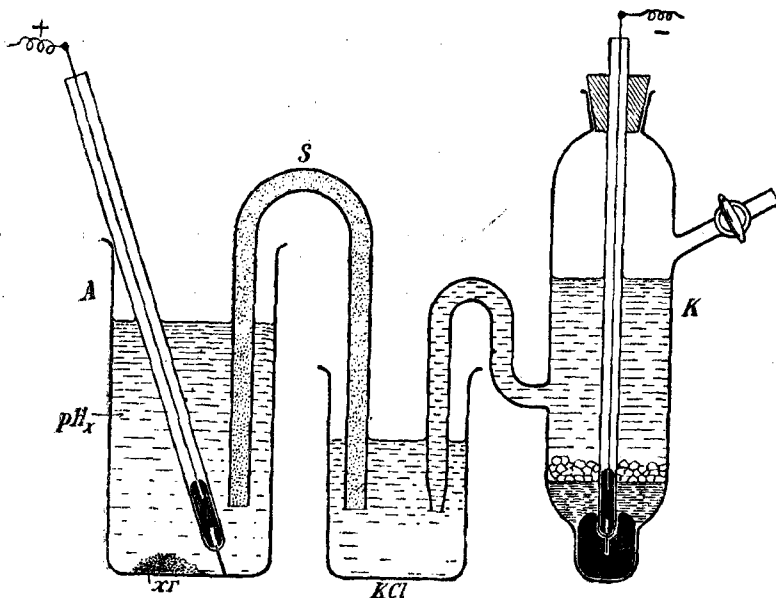


Рис. 55. Схема хингидронно-каломельной цепи:

хг — хингидронный электрод; К — каломельный электрод; S — агаровый «мостик» с KCl ; хг — избыток хингидрона в осадке.

В жидкостях с $\text{pH} < 7,86$ (т. е. главным образом в кислой среде) хингидронный электрод заряжается положительно, как указано на схеме (служит анодом цепи). Каломельный же электрод в этих условиях является отрицательным полюсом (в противоположность каломельно-водородной цепи) ¹.

¹ Величина $\text{pH } 7,86$ получается следующим образом. Если в формуле (а) принять $E=0$, то получим $59 \text{ pH}_x = 454,1$, откуда $\text{pH}_x = 7,86$. Следовательно, когда жидкость хингидронного электрода имеет pH , равный $7,86$ то потенциал этого электрода равен и противоположен по знаку потенциалу каломельного электрода. Когда pH испытуемой жидкости меньше указанной величины, каломельный электрод служит катодом, когда больше $7,86$ — анодом гальванической цепи. Однако в последнем случае (т. е. для щелочных растворов) хингидронный электрод теряет свое значение.

Измерив э.д.с. хингидронно-каломельной цепи, можно вычислить неизвестную концентрацию водородных ионов. Согласно стр. 204, отдельные электродные потенциалы равны (в милливольтах):

хингидронного (при $[H^+] \neq 1$) $e_1 = e_{xx} = 704,4 + 59 \lg [H^+]_x$,
каломельного $e_2 = e_k = 250,3$.

Э.д.с. цепи равна

$$E = e_1 - e_2 = e_{xx} - e_k = (704,4 + 59 \lg [H^+]_x) - 250,3 = (704,4 - 250,3) - 59 (-\lg [H^+]_x).$$

Учтя, что $704,4 - 250,3 = 454,1$ и что $-\lg [H^+]_x = pH_x$,

получаем

$$E = 454,1 - 59 pH_x, \quad (a)$$

откуда

$$pH_x = \frac{454,1 - E}{59} \quad (12-14)$$

Это — основная формула для вычисления pH_x при применении хингидронно-каломельной цепи (для кислых сред).

Двойная хингидронная цепь. В качестве электрода сравнения, вместо каломельного, можно также применить второй хингидронный электрод при условии, что pH электродной жидкости для него известен. Таким образом получается цепь из двух хингидронных электродов.

Двойная хингидронная цепь составляется следующим образом (рис. 57). Берутся два небольших химических стаканчика *A* и *B*. В один из них (например, в стаканчик *A*) наливают раствор, pH которого известен, а в другой — испытуемый раствор. В оба стаканчика добавляют избыток хингидрона с таким расчетом, чтобы после насыщения растворов часть его оставалась в осадке (для гарантии действительной насыщенности жидкостей этим веществом). В стаканчики вставляют электроды L_1 и L_2 , а затем соединяют цепь при помощи агаровых сифонов с KCl и промежуточной жидкости (раствор KCl для снижения диффузионного потенциала).

Схема двойной хингидронной цепи следующая:

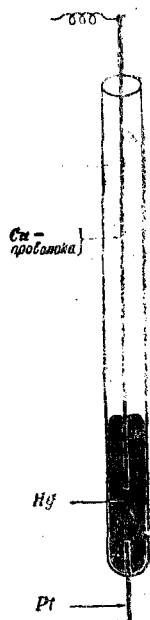
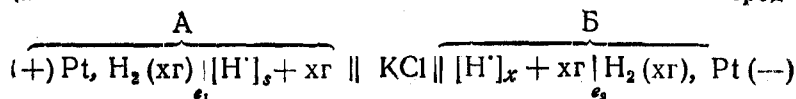


Рис. 56. Простейший электрод

В этой схеме A — хингидронный электрод сравнения; $[H]_s$ — известная концентрация водородных ионов. Следовательно и pH_s жидкости в стаканчике A известен. Величины $[H]_x$ и pH_x неизвестны и подлежат определению. Знаки электродов на схеме указаны для случая, когда $[H]_s > [H]_x$. В противном случае расположение анода и катода в цепи будет обратным¹.

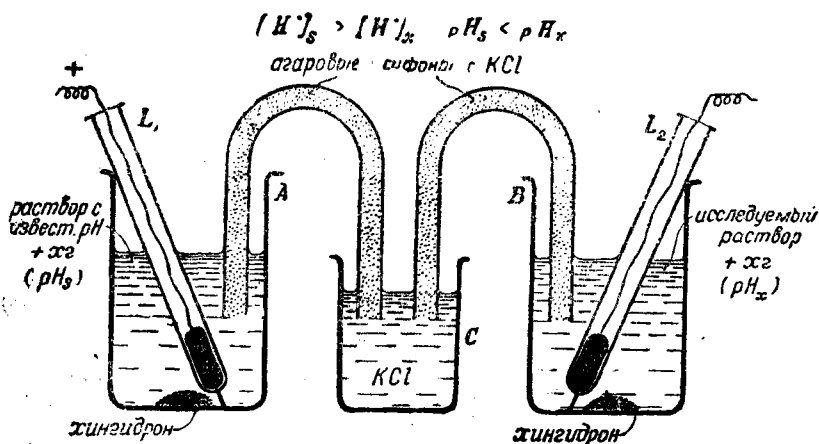


Рис. 57. Схема двойной хингидронной цепи:
 A —хингидронный электрод сравнения (pH_s известен); B —хингидронный электрод с испытуемой жидкостью (pH_x известен); x_2 —избыток хингидрона в осадке.

Двойная хингидронная цепь относится к числу концентрационных. Э.д.с. ее выражается следующей формулой:

$$pH_x = \frac{E}{59} + pH_s, \quad (12-15)$$

где: pH_s — величина известная (левый полуэлемент),
 pH_x — искомая (правый полуэлемент).

Для приготовления электрода сравнения можно применять любую жидкость, pH которой точно известен. Здесь особенно удобны буферные растворы. Часто пользуются буферной смесью следующего состава: на 10 см^3 $0,1 \text{ н}$ HCl берут 90 см^3 н KCl . Получается раствор концентрации $0,1 \text{ н}$ HCl и $0,09 \text{ н}$ KCl . У такого раствора $pH_s = 2,04$. В этом случае водородный показатель вычисляем по формуле

$$pH_x = \frac{E}{59} + 2,04. \quad (12-15a)$$

¹ При одинаковых платиново-водородных электродах потенциал того электрода будет выше, жидкость у которого содержит более высокую концентрацию водородных ионов. Другими словами, электрод в более «кислом» полуэлементе будет служить анодом цепи, а в менее «кислом» — катодом.

Приведенная формула применима, когда в двойной хингидронной цепи с указанным реактивом сопоставляется менее кислый раствор, т. е. такой, у которого $pH_x > 2,04$, что в общем охватывает область наиболее часто встречающихся на практике растворов.

Следует отметить, что хингидронные электроды дают хорошие результаты только в кислых или очень слабощелочных средах (при pH не более 8) и при условии отсутствия некоторых солей (например, в присутствии солей аммония эти электроды дают ошибочные результаты). Несмотря на эти недостатки, хингидронные электроды находят широкое применение в производственных лабораториях, благодаря большому их удобству и скорости определения pH.

Вследствие необходимости установления во многих производствах концентрации водородных ионов в последнее время предложено много специальных приборов, весьма упрощающих технику определения.

В заключение напомним, что фигурирующая во всех приведенных выше формулах величина 59 мв (точнее 59,1 мв) относится к температуре 25°. Указанная величина получается в результате подсчета выражения $RT/F \cdot 1000$ для $T=273+25^\circ$. Множитель 1000 относится к случаям, когда потенциалы выражаются в милливольтках. В табл. 41 даны значения $RT/F \cdot 1000$ для интервала температур, наиболее часто встречающихся на практике.

Таблица 41

Значения $RT/F \cdot 1000$ мв для некоторых температур

$t^\circ C$	$RT/F \cdot 1000$	$t^\circ C$	$RT/F \cdot 1000$
15	57,1	20	58,1
16	57,3	21	58,3
17	57,5	22	58,5
18	57,7	25	59
19	57,9		

Следовательно, если работа проводится не при 25°C, а при какой-нибудь иной температуре, то вместо 59 мв в приведенных выше формулах надо брать другую величину из табл. 41. В частности, если $t=20^\circ C$, то в формулах для расчета pH берут величину 58,1 мв (или, округляя, 58 мв). Тогда, например, формула (12—15а) будет иметь вид

$$pH_x = \frac{E}{58} + 2,04. \quad (12-156)$$

Аналогично поступают и с другими формулами, применяемыми для расчета величины рН при $t=20^{\circ}\text{C}$.

§ 17. Обратимость процессов, протекающих в гальванических элементах и при электролизе. Процессы, протекающие при электролизе и в гальванических элементах, имеют одинаковую химическую природу — они относятся к числу окислительно-восстановительных реакций. Однако направление этих процессов совершенно различное, что видно из сопоставления процессов, протекающих в гальваническом элементе на примере медно-цинковой цепи и при электролизе ZnSO_4 и CuSO_4 .

Сопоставление процессов, протекающих в гальваническом элементе и при электролизе

Гальваническая цепь	Электролиз
<p>1. Химическая окислительно-восстановительная реакция вызывает возникновение э.д.с. и появление электрического тока между электродами гальванической цепи</p> <p>2. На цинковом электроде, служащем катодом для внешней цепи, имеет место окисление электронейтральных атомов цинка</p> <p>3. На медном электроде, служащем анодом внешней цепи, имеет место восстановление катионов меди до электронейтрального состояния атомов этого металла</p> <p>4. В процессе работы гальванического элемента химическая энергия переходит в электрическую</p>	<p>1. Внешняя э.д.с., налагаемая на электроды гальванической ванны, вызывает электрический ток и обуславливает возникновение окислительно-восстановительной реакции в системе</p> <p>2. На цинковом электроде, служащем катодом гальванической ванны, имеет место восстановление катионов цинка из ZnSO_4 до электронейтральных атомов металла</p> <p>3. На медном электроде, служащем анодом гальванической ванны, в случае электролиза CuSO_4, идет окисление электронейтральных атомов металлической меди до катионов Cu^{++}</p> <p>4. Процесс электролиза в основе своей имеет переход электрической энергии в химическую</p>

Из приведенного сопоставления видно, что процессы, протекающие при электролизе и в гальванических цепях, взаимно обратны. Отсюда следует, что в принципе каждый гальванический элемент может работать, как аккумулятор электрической энергии.

Это можно также показать на примере описанного выше нормального элемента, в котором металлический электрод соприкасается с насыщенным раствором соли того же металла ($\text{Cd}-\text{CdSO}_4$, $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{SO}_4$).

Если в процессе работы элемента, например, 1 мг-экв Cd перейдет из электрода в раствор, то элемент даст 96,5 кулонов электричества. Одновременно из раствора Hg_2SO_4 оседает на

ртутный электрод 1 мг-экв ртути. Если теперь к этому элементу приложить внешнюю э.д.с., противоположно направленную, то 96,5 кулонов электричества переведут в раствор 1 мг-экв ртути (с анода) и одновременно вызовут осаждение из раствора CdSO_4 1 мг-экв металлического кадмия. В результате этого гальванический элемент вернется в исходное состояние.

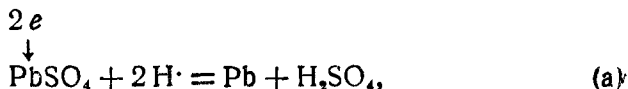
§ 18. Электрохимические основы работы свинцового аккумулятора. На электронных процессах окисления-восстановления свинца основана работа свинцовых аккумуляторов. Аккумулятор представляет собой тот же гальванический элемент, но материалы в нем подобраны таким образом, чтобы возможна была максимальная обратимость процесса, т. е. многократное повторение зарядки аккумулятора без необходимости каждый раз добавлять участвующие в его работе вещества.

Свинцовый аккумулятор состоит из двух свинцовых пластин в виде решеток или рам с ребристой поверхностью. Отверстия в пластинах замазаны тестом из окиси свинца PbO и воды и опущены в 20%-ный раствор серной кислоты (электролит)¹. При взаимодействии окиси свинца с серной кислотой на поверхности пластинок образуется тонкий слой сульфата свинца

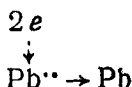


1. Зарядка аккумулятора. Для зарядки аккумулятора одну пластину соединяют с катодом источника постоянного электрического тока, а другую — с анодом.

Свинцовая пластина, соединенная с катодом источника тока, заряжается отрицательно и притягивает к себе ионы водорода серной кислоты (2H^+). Одновременно двухвалентный ион свинца Pb^{++} за счет электронов генератора восстанавливается до металлического свинца, а ионы 2H^+ (из H_2SO_4) с SO_4^{--} -ионом (из PbSO_4) образуют серную кислоту



или



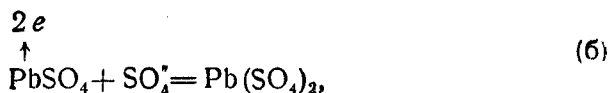
Восстановление свинца на катоде

Свинец получается при этом в виде губчатой массы.

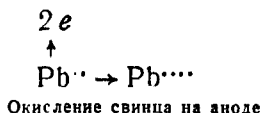
Свинцовая пластина, соединенная с анодом источника тока, заряжается положительно и притягивает анион серной кислоты SO_4^{--} .

¹ Концентрация раствора H_2SO_4 может в известных пределах изменяться в зависимости от условий работы аккумулятора (в автомобилях — зимой или летом).

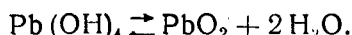
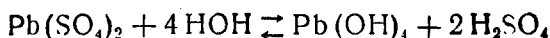
Одновременно за счет энергии генератора происходит отрыв двух электронов от положительно двухвалентного иона свинца Pb^{++} , причем образуется ион Pb^{4+} , входящий в состав получающейся соли $Pb(SO_4)_2$:



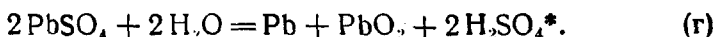
или



В результате гидролиза соли $Pb(SO_4)_2$ образуется двуокись свинца PbO_2 :



Сопоставляя уравнения (а), (б), (в), получаем общее уравнение

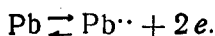


После достаточно долгого пропускания тока одна пластина заполняется губчатым свинцом, другая — пористым слоем двуокиси свинца PbO_2 . По окончании зарядки начинается электролиз воды: у катода выделяется газообразный водород, у анода — кислород.

Жидкость в аккумуляторе как бы закипает, что является внешним признаком окончания процесса зарядки аккумулятора.

2. Разрядка аккумулятора. Система Pb^{4+}/Pb , характерная для заряженного аккумулятора, неустойчива. Переход ее в равновесие Pb^{++}/Pb^{++} сопровождается перемещением электронов, т. е. возникновением электрического тока. Рассмотрим протекающие при этом процессы.

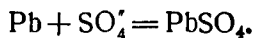
А) Губчатый свинец катода аккумулятора диссоциирует на катион и электроны:



Катионы Pb^{++} частично переходят в раствор, а остающиеся на пластине в избытке электроны заряжают ее отрицательно (катод

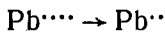
* При зарядке аккумулятора концентрация серной кислоты повышается.

аккумулятора). Перешедшие в раствор Pb^{2+} -ионы связываются SO_4^{2-} -ионами серной кислоты¹:



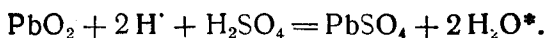
Окисление свинца на катоде аккумулятора

Б) Четырехвалентный свинец в виде PbO_2 , находящийся на аноде аккумулятора, стремится присоединить недостающие электроны. При этом Pb^{4+} восстанавливается до Pb^{2+} .



Восстановление свинца на аноде

и образуется сульфат свинца



Суммируя реакции, получаем уравнение (г), написанное в обратном порядке. Таким образом, процессы зарядки и разрядки аккумулятора можно выразить общим уравнением



При зарядке электроны как бы насильственно (за счет энергии внешнего генератора тока) перемещаются от анода к катоду, причем в аккумуляторе накапливается химическая энергия. Эта энергия при работе аккумулятора (т. е. при его разрядке) превращается вновь в электрическую за счет электрохимических процессов, протекающих в аккумуляторе и связанных с перемещением электронов в обратном направлении (от катода к аноду).

Электродвижущая сила работающего аккумулятора довольно долго держится около 2 в. Напряжение менее 1,85 в недопустимо, так как аккумулятор портится. Аккумулятор портится также, если его долго держать незаряженным.

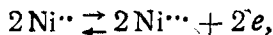
Свинцовые аккумуляторы имеют большое применение (автомобили, танки, тракторы и пр.). В подводных лодках (при погружении) они являются единственным источником энергии движения. Недостатком свинцовых аккумуляторов является их относительно большая тяжесть. Поэтому, по возможности, пользуются более легкими железо-никелевыми аккумуляторами.

Железо-никелевый аккумулятор относится к щелочным (электролитом является раствор щелочи, обычно КОН).

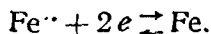
¹ Губчатое строение свинца, благодаря большой поверхности соприкосновения его с электролитом, способствует этому процессу.

* При разрядке аккумулятора концентрация серной кислоты понижается

При зарядке на положительном электроде протекает электронная реакция



а на отрицательном электроде



В заряженном аккумуляторе катодом является металлическое железо, а анодом — гидрат окиси никеля¹.

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие при зарядке и разрядке железо-никелевого аккумулятора, могут быть выражены следующим суммарным уравнением:



Электродвижущая сила щелочного аккумулятора составляет обычно 1,33—1,35 в. Однако аккумуляторы подобного типа обладают более низким коэффициентом отдачи (при работе они отдают в форме электрического тока лишь около 50% энергии, поглощенной при зарядке).

Емкость аккумулятора выражается в ампер-часах и определяется тем наибольшим количеством электричества, которое можно получить от заряженного аккумулятора. Эта емкость у свинцовых (кислотных) аккумуляторов выше, чем у щелочных

¹ В щелочном аккумуляторе такую же роль, как губчатый свинец в свинцовом аккумуляторе, играет спрессованный порошок железа, а роль двуокиси свинца — гидрат окиси никеля.

УЧЕНИЕ ОБ АДСОРБЦИИ

§ 1. Явление адсорбции. Рассмотрим простейший случай — адсорбцию газа углем. Сосуд Q (рис. 58, А) наполнен газообразным аммиаком и при помощи каучуковых трубок T_1 и T_2 соединен с манометром M и колбой R . Колба содержит измельченный свежетрокаленный и охлажденный уголь. Когда установка собрана.

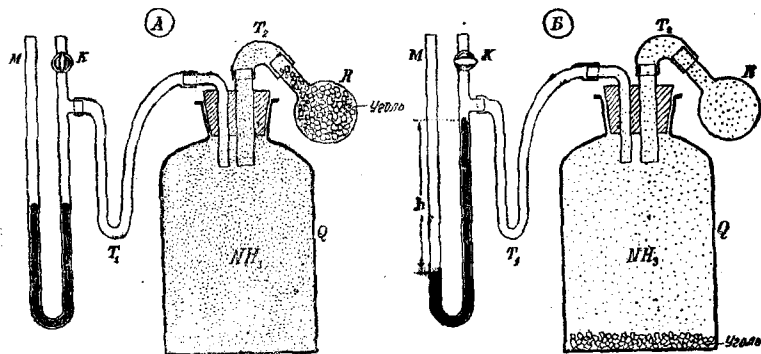


Рис. 58. Схема адсорбции аммиака углем:

А—установка до адсорбции; Б—состояние адсорбционного равновесия.

откроем кран K у манометра (для того чтобы манометрическую жидкость привести в обоих коленях к одному уровню) и тотчас же закроем. Подняв колбу R , высыпая из нее весь уголь в сосуд Q . Для более полного взаимодействия аммиака с углем несколько раз встряхнем этот сосуд. Вскоре увидим, что уровень в правом колене манометра сильно повысится (рис. 58, Б): аммиак поглощается углем, и концентрация газа внутри сосуда Q уменьшается¹.

¹ Манометр M , собственно говоря, показывает лишь понижение давления газа в сосуде Q . Но, согласно закону Бойля—Маршотта, концентрация газа и его давление прямо пропорциональны между собой. Уменьшение давления газа в описываемом опыте и явилось результатом уменьшения его концентрации, так как значительная часть аммиака поглотилась углем.

Можно этот опыт повторить и с другими газами (N_2 , CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , O_2 и т. д.). Каждый раз уголь будет вызывать уменьшение концентрации газа в сосуде Q в результате более или менее полного поглощения его.

Уголь может также поглощать многие краски. Если, например, в водный раствор краски индиго или фуксина всыпать мелкий порошок угля и хорошо взболтать, то после фильтрации получим обесцвеченную жидкость — краска поглотилась углем.

Способностью поглощать газы, пары и растворенные вещества обладает не только уголь. Аналогичные свойства имеют также многие другие вещества (мука, хлеб, почва и т. д.).

Почему уголь уменьшает концентрацию газа в сосуде Q ? Это зависит от большой пористости угля: суммарная поверхность всех пор, заключающихся в 1 г активированного угля, составляет огромную площадь — от 300 до 1000 m^2 . Такая хорошо развитая поверхность обуславливает собой значительное молекулярное силовое поле, создающее избыток свободной поверхностной энергии на границе уголь/аммиак. Вот за счет этой свободной межфазной энергии и происходит повышение концентрации аммиака в поверхностном слое угля при одновременном понижении концентрации газа в остальном объеме его.

Факт поглощения газа углем легко подтверждается опытным путем: вес угля после опыта больше, чем был до опыта, и ровно настолько, на сколько уменьшилось количество свободного газа в сосуде Q . Таким образом, мы видим, что введение угля в сосуд Q с аммиаком вызвало одностороннее смещение концентрации газа (повышение ее по поверхности угля и понижение — в свободном объеме газа). Это явление и носит название адсорбции.

Следовательно,

адсорбцией называется явление самопроизвольного повышения концентрации одного из компонентов гетерогенной системы у поверхности раздела фаз этой системы за счет понижения свободной пограничной (межфазной) энергии.

Вещество, способное концентрировать другое вещество на своей поверхности, называется адсорбентом. Вещество, скопляющееся у поверхности адсорбента (адсорбируемое вещество), называется адсорбтивом. В наших примерах адсорбентами являлись уголь, мука, хлеб, почва, а адсорбтивами — газы (NH_3 , CO_2 , H_2S и др.), краски. Адсорбтивами могут быть молекулы самых разнообразных веществ, ионы электролитов (последние — в особенности в коллоидных растворах).

Адсорбент действует своей поверхностью. Так как адсорбционный слой очень тонок (порядка одной молекулы), количества адсорбтива, поглощенного на поверхности, становятся значительными только при больших адсорбирующих поверхностях. Вот почему технически важные адсорбенты имеют огромную удельную поверхность (уголь, силикагель, активные глины, земли, некоторые окислы и т. п.).

Адсорбционный комплекс, состоящий из адсорбента вместе с поглощенной частью адсорбтива, называется **адсорбатом**. Поверхность адсорбата по своему составу отличается от состава внутренних слоев как адсорбента, так и адсорбтива. В практике пищевой промышленности часто приходится иметь дело с адсорбционными комплексами. В частности, такой комплекс представляет собой клейковина пшеничной муки. Примером адсорбционного комплекса является также продукт взаимодействия йода с крахмалом — вещество синего цвета. Этот комплекс непрочен, при нагревании распадается (окраска пропадает), а при охлаждении восстанавливается (окраска появляется вновь). Адсорбционные комплексы некоторых веществ очень стойки. Например, слой влаги, адсорбированный стеклом, так прочно связан, что для его удаления стекло должно быть нагрето в пустоте до 400°C.

§ 2. Другие виды сорбционных процессов. При соприкосновении фаз гетерогенной системы одно из веществ может поглощаться другим различными путями. Рассмотренное нами поглощение поверхностью — явление адсорбции — представляет собой лишь частный случай. Из других видов поглощения упомянем следующие.

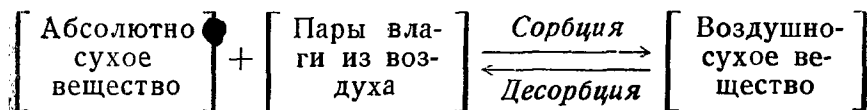
1. **Абсорбция**. Очень часто процесс поглощения не ограничивается поверхностью адсорбента. Иногда молекулы газообразного или парообразного адсорбтива постепенно проникают (диффундируют) в толщу адсорбента, образуя с ним однородную (гомогенную) массу. Такой процесс поглощения газов или паров всей массой поглотителя называется **абсорбцией**. Абсорбция, следовательно, явление объемное, а адсорбция — чисто поверхностное. Процесс растворения любого газа в жидкости может служить примером явления абсорбции. С явлением абсорбции водяных паров мы ежедневно встречаемся в лаборатории при сушке газов, например путем пропускания их через газопромывные склянки с серной кислотой.

Процесс абсорбции газов твердыми поглотителями протекает с малой скоростью, что связано с медленностью процесса диффузии в твердых телах. В отличие от этого адсорбция, как процесс поверхностный, характеризуется очень большой скоростью¹.

Объемное поглощение газа или пара часто начинается с адсорбции, причем эта последняя здесь играет роль первой стадии общего процесса поглощения. Тогда обе стадии процесса (адсорбция и абсорбция) объединяют под общим названием **сорбции**. В этом случае поглотитель называется **сорбентом**, а поглощаемое вещество — **сорбтивом**. В качестве примера укажем, что такой сорбционный процесс мы имеем, если высушенные веще-

¹ Попутно отметим, что термин «абсорбция» принят также в оптике. Здесь под абсорбцией понимают поглощение света при прохождении его через ту или иную среду. Окраска тел в проходящем свете зависит от избирательной абсорбции (избирательного поглощения) сложного света данной средой.

ства растительного или животного происхождения поместить во влажную атмосферу: сухое вещество начнет сорбционно поглощать влагу из воздуха до тех пор, пока установится определенное сорбционное равновесие:

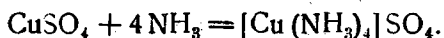


При повышении температуры (например, в сушильном шкафу) равновесие смещается влево, при охлаждении во влажном воздухе — вправо. Равновесное содержание влаги в объекте будет зависеть от природы вещества, относительной влажности воздуха, от температуры помещения и т. д. Примером этого может служить повышение влажности сырья и многих пищевых продуктов (зерно, мука, печенье и пр.) при перенесении их в более сырое помещение. Если объект содержит влаги больше, чем это соответствует равновесному состоянию при данных условиях (тесто, хлеб, джем и пр.), начинается отдача влаги — объект сохнет, теряет в весе. С этим явлением приходится часто встречаться на практике (например, усушка хлеба при его хранении).

2. Хемосорбция. Если поглощаемое вещество химически взаимодействует с веществом поглотителя, то такой процесс носит название хемосорбции. Хемосорбция в зависимости от свойств продукта реакции может охватить только поверхностный слой или же распространиться на всю массу поглотителя. Если образующийся на поверхности сорбента тонкий слой продукта реакции непроницаем для частиц сорбтива, то будет протекать только поверхностная хемосорбция. Укажем на образование тончайшего слоя окисла (оксидной пленки) на поверхности некоторых металлов (Al, Zn, Mn, Cu, Pb и др.). Образующаяся путем хемосорбции оксидная пленка предохраняет алюминиевые, цинковые, оцинкованные и т. п. изделия от коррозии.

Если продукт химической реакции, образующийся при хемосорбции, более или менее проницаем (путем диффузии) для сорбтива, то процесс хемосорбции постепенно распространится на всю массу сорбента, который тогда получает название химического поглотителя. В этом случае сорбционный процесс складывается из двух процессов: а) диффузионное проникновение частиц сорбтива через слой продуктов реакции в толщу поглотителя к химически реагирующей поверхности его и б) собственно химический процесс между веществами сорбтива и поглотителя. Вторая стадия (химический процесс) протекает быстро, а первая — медленно (в особенности при применении твердых поглотителей, так как диффузия в твердых телах — процесс очень длительный). В связи с этим в качестве химических поглотителей (хемосорбентов) обычно применяют пористые тела или зерновые с малым размером зерен.

Химическими поглотителями на практике пользуются для поглощения разнообразных газов или паров из газовых смесей (например, из воздуха), а также различных веществ из растворов. Широко известно применение химических поглотителей в противогазах. Типичным пористым хемосорбентом является купрамит, предназначенный для поглощения аммиака. Купрамит готовят нанесением сульфата меди на пемзу. В процессе хемосорбции сульфат меди образует с аммиаком комплексное соединение — тетрааммиакат меди



Другой хемосорбент, часто применяемый в лаборатории и в технике, — натронная известь — представляет собой комбинацию из гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, едкого натра NaOH и воды. Служит для поглощения из воздуха CO_2 (например, в установках для титрования щелочами), SO_2 и других газов.

Иногда применяют комбинацию химических поглотителей с типичными адсорбентами (например, углем). Этим достигается усиление сорбционного действия поглотителя. Сюда в частности относятся угольный противогаз Зелинского.

3. Капиллярная конденсация. При поглощении паров (т. е. газов, находящихся при температуре ниже критической) пористыми телами, например углем, процесс адсорбции может привести к конденсации (сжижению) пара в капиллярах адсорбента. Этот процесс носит название капиллярной конденсации; она в первую очередь наблюдается у легко сжижаемых паров. Поглощение больших количеств паров объясняется капиллярной конденсацией. Например, 1 г угля может поглотить такое количество паров, которые в жидком состоянии занимают объем до $0,5 \text{ см}^3$. Главная масса сорбтива в данном случае связана путем конденсации его в капиллярах угля.

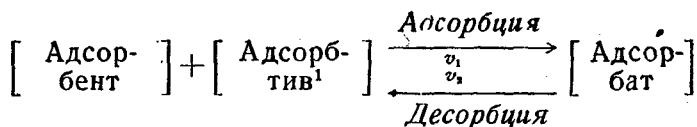
В процессе капиллярной конденсации главную роль играют наиболее мелкие поры адсорбента (ультрапоры, имеющие диаметр порядка нескольких миллимикрон).

§ 3. Адсорбционное равновесие. Процесс адсорбции обратим. В ходе адсорбции одновременно возникают два взаимно противоположных процесса:

1) прямой процесс — адсорбция, скорость которой v_1 измеряется количеством молекул адсорбтива, «высаживающихся» в единицу времени из газообразной фазы на 1 см^2 адсорбента, и

2) обратный процесс — десорбция (точнее — дезадсорбция): адсорбированные молекулы, вследствие кинетического движения, совершаемого ими в поверхностном слое, частично отрываются от адсорбента и переходят снова в газообразную фазу. Этот процесс аналогичен испарению. Обозначим скорость такого «десорбционного испарения» через v_2 .

Указанное схематически можно представить так:



В начале процесса, когда адсорбирующая поверхность еще свободна, скорость адсорбции v_1 — наибольшая, а скорость десорбции v_2 — наименьшая. Чем больше молекул адсорбтива уже «осело» на адсорбирующую поверхность, т. е. чем ближе она к насыщению, тем меньше будет адсорбироваться новых молекул и тем больше их, наоборот, будет «испаряться» с поверхности адсорбента в единицу времени. Вскоре наступает момент, когда среднее число молекул, покидающих поверхностный слой адсорбента, станет равным среднему числу адсорбирующихся молекул за тот же промежуток времени. Устанавливается адсорбционное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей адсорбции и десорбции, т. е. $v_1 = v_2$.

Адсорбционное равновесие, как правило, устанавливается очень быстро — в течение нескольких секунд (или, как максимум, в течение нескольких минут). Если сорбционный процесс не достигает равновесия в короткий срок, то это служит верным признаком того, что собственно адсорбция усложнена иными видами сорбционных процессов (например, хемосорбцией).

Факт адсорбции газа констатируется на опыте по уменьшению давления газа или же по увеличению веса адсорбента. При наступлении адсорбционного равновесия давление газа перестанет уменьшаться, а вес адсорбента увеличивается. Здесь достигается равновесное распределение адсорбтива между объемом свободного газа и поверхностью адсорбента (см. рис. 58).

Абсолютное количество адсорбированного вещества может быть определено как разность между всем количеством адсорбтива, вообще взятого для опыта, и количеством его, оставшимся свободным после установления адсорбционного равновесия.

Примем следующие обозначения:

V — объем газообразной фазы, из которой происходит адсорбция данного вещества (в $см^3$);

c_0 — концентрация адсорбируемого газа до опыта в молях на $1\text{ }см^3$ (начальная концентрация адсорбтива);

c — концентрация того же газа в тех же единицах по окончании опыта в объеме свободного газа (равновесная концентрация адсорбтива);

S — величина адсорбирующей поверхности адсорбента в $см^2$;

m — масса адсорбента в граммах.

¹ Здесь имеется в виду не все количество адсорбтива, первоначально взятое для опыта, а равновесное количество его, связанное в адсорбционный комплекс с адсорбентом, то есть в адсорбате.

Тогда:

- а) взятая для опыта масса адсорбтива составляет $c_0 V$ молей;
- б) масса свободного (непоглощенного) адсорбтива после установления адсорбционного равновесия равна $c V$ молям;
- в) всего поглотилось адсорбтива (равновесное число молей адсорбированного вещества):

$$x = c_0 V - c V = (c_0 - c) V \text{ молей};$$

- г) поглощено 1 см^2 поверхности адсорбента

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c) V}{S} = \frac{x}{S} \frac{\text{молей}}{\text{см}^2}; \quad (13-1)$$

- д) поглощено 1 г адсорбента

$$A = \frac{(c_0 - c) V}{m} = \frac{x}{m} \frac{\text{молей}}{\text{г}}. \quad (13-2)$$

Равновесное количество поглощенного вещества в молях на 1 см^2 адсорбирующей поверхности называется удельной адсорбцией. Она обозначается греческой буквой Γ (гамма). Таким образом, удельная адсорбция

$$\Gamma = \frac{x}{S} = \frac{\text{Равновесное число молей адсорбированного вещества}}{\text{Поверхность адсорбента в см}^2}. \quad (13-1a)$$

Адсорбирующую поверхность S у твердых пористых поглоителей (уголь, силикагель и т. п.) точно определить очень трудно, поэтому удельную адсорбцию обычно выражают в молях на 1 г адсорбента и обозначают через A :

$$A = \frac{x}{m} = \frac{\text{Равновесное число молей адсорбированного вещества}}{\text{Масса адсорбента в граммах}}. \quad (13-2a)$$

Связь между обоими выражениями удельной адсорбции следующая¹:

$$A = \Gamma S_0, \quad (13-3)$$

где S_0 — удельная поверхность адсорбента в $\text{см}^2/\text{г}$.

¹ Из формул (13-1) и (13-2) находим $x = \Gamma S = A m$, откуда

$$A = \frac{\Gamma S}{m} = \Gamma \frac{S}{m} = \Gamma S_0,$$

где $\frac{S}{m} = S_0$ — удельная поверхность адсорбента в $\text{см}^2/\text{г}$.

Для каждого адсорбента опытным путем установлено то предельное (максимальное) количество данного адсорбтива, которое он может поглотить при самых благоприятных условиях. Удельная адсорбция, соответствующая этому случаю, называется предельной и обозначается через Γ_{∞} . Таким образом, предельная удельная адсорбция

$$\Gamma_{\infty} = \frac{\text{Максимальное число молей адсорбированного вещества}}{\text{Поверхность адсорбента в см}^2}. \quad (13-4)$$

Соответственно A_{∞} выражает собой максимальное (предельное) количество молей адсорбтива, поглощаемое 1 г адсорбента.

Адсорбционное равновесие представляет собой динамическое (подвижное) равновесие. Каждой концентрации адсорбтива и температуре соответствует определенное равновесное количество адсорбированного вещества Γ . При изменении концентрации и температуры изменяется и Γ .

а) Зависимость Γ от концентрации адсорбтива¹. Если температура постоянна, то адсорбированное количество Γ зависит только от равновесной концентрации c адсорбтива. Зависимость между Γ и c (при $T = \text{const}$) представлена на рис. 59. На оси абсцисс отложены равновесные концен-

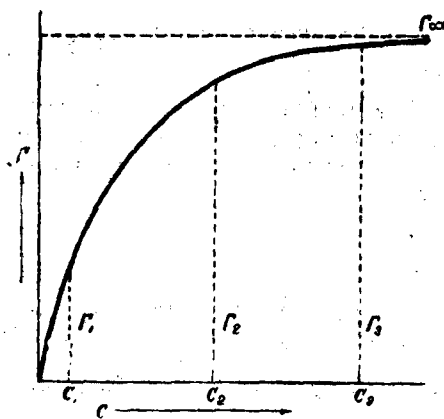


Рис. 59. Изотерма адсорбции (зависимость между Γ и c при постоянной температуре).

трации c_1, c_2, c_3 , на оси ординат — соответствующие им количества адсорбированного вещества Γ_1, Γ_2 и Γ_3 . Из рисунка видно, что при повышении концентрации возрастает и Γ , постепенно приближаясь к предельному значению Γ_{∞} . Это возрастание идет быстрее в области малых концентраций адсорбтива, чем в области больших.

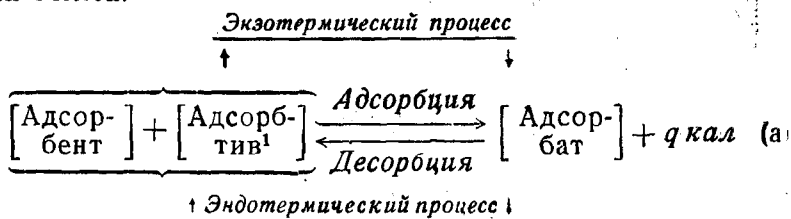
Количество адсорбируемого вещества растет не пропорционально концентрации адсорбтива, а значительно медленнее. Например, из раствора, содержащего 2,17 миллимоля уксусной кислоты, 1 г угля адсорбирует 2,04 миллимоля кислоты, или 8% начального количества

т.е. 1 г угля адсорбирует 0,62 г, что составляет 28,5% первоначального количества кислоты. 1 г угля из 25,5 миллимолей CH_3COOH адсорбирует 2,04 миллимоля кислоты, или 8% начального количества

¹ Количество адсорбента предполагается постоянным.

CH_3COOH , т. е. относительно меньше. Приведенный пример показывает, что доля адсорбированного вещества сильно убывает с повышением концентрации адсорбтива. Следовательно, связывание вещества путем адсорбции наиболее полно происходит при малых концентрациях его. Этим часто пользуются на практике. Например, при получении высокого вакуума остатки воздуха удаляют путем адсорбирования его углем. Так же можно достаточно полно извлекать путем адсорбции растворенные вещества из растворов слабой концентрации. Выгодность применения адсорбции при больших концентрациях адсорбтива понижается.

б) Зависимость Γ от температуры. При постоянной концентрации адсорбтива равновесная величина Γ сильно зависит от температуры. Эта зависимость определяется тем, что адсорбция — процесс экзотермический. Например, найдено, что при адсорбции углем 2 миллимолей краски кристалл-виолет (из ее водного раствора) выделяется 16 кал тепла. Таким образом, процесс адсорбции можно представить следующей термохимической схемой:



Смещение равновесия (а) при изменении температуры идет в согласии с правилом Ле-Шателье. При повышении температуры будет усиливаться эндотермический процесс. Равновесие сдвинется влево — в сторону усиления десорбции. Нагревание вызывает частичное удаление молекул адсорбтива с поверхности адсорбента, и Γ уменьшается. При понижении же температуры равновесие (а) смещается в сторону экзотермического процесса (вправо), т. е. в сторону усиления адсорбции. Следовательно, с понижением температуры Γ (при $c = \text{const}$) возрастает.

На рис. 60 показано, как идет возрастание количества адсорбированного вещества Γ с ростом концентрации адсорбтива при разных температурах. Из рисунка видно, что температура действует на адсорбцию подавляюще, препятствуя протеканию этого процесса. Для того чтобы достигнуть предела адсорбции Γ_{∞} при более высокой температуре, необходимо применение более высоких концентраций адсорбтива. Вообще при данной концентрации адсорбтива из него адсорбируется тем большая часть, чем ниже температура.

¹ См. сноску на стр. 226

В заключение отметим, что если адсорбированное вещество претерпевает последующее химическое связывание, то это нарушает обратимость сорбционного процесса (хемсорбция необратима). Подобное же влияние оказывают капиллярная конденсация и некоторые другие вторичные процессы, протекающие с адсорбированным веществом, например пленкообразование. Так, многие белковые вещества, концентрируясь, благодаря адсорбции, в поверхностном слое раствора образуют прочные пленки.

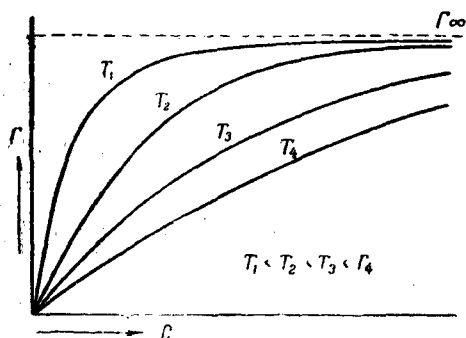


Рис. 60. Зависимость между Γ и c в условиях различной температуры.

Белки претерпевают при этом необратимое изменение — они денатурируются. Таким образом, процессы хемсорбции, капиллярной конденсации, пленкообразования или любое сочетание хотя бы с одним из них обуславливают необратимость сорбционных процессов (необратимая сорбция).

§ 4. Изотерма адсорбции Фрейндлиха. Зависимость между концентрацией c и адсорбированным

количеством вещества Γ или A при адсорбционном равновесии может быть выражена либо графически — в виде кривой, либо аналитически — при помощи определенной математической формулы. Учитывая, что указанная зависимость обычно изучается при постоянной температуре, оба выражения (кривую и формулу) называют изотермой адсорбции. Примером графического выражения изотермы адсорбции является кривая, представленная на рис. 59. Зависимость между количеством адсорбированного вещества и равновесной концентрацией адсорбтива c может быть выражена следующей формулой:

$$A = k c^{\frac{1}{n}}, \quad (13-5)$$

где: A — количество адсорбированного вещества в молях на 1 г адсорбента (см. стр. 227); c — равновесная концентрация адсорбтива в объеме фазы, из которой происходит адсорбция; k и n — постоянные величины (константы уравнения), находящиеся опытным путем.

Приведенная формула (13—5) является эмпирической (выведена опытным путем без теоретических обоснований) и известна под названием изотермы адсорбции Фрейндлиха. Она справедлива для состояний адсорбционного равновесия при постоянной температуре.

Формула Фрейндлиха часто применяется в практике, но имеет следующие недостатки.

1. Значения адсорбции, вычисляемые на основании формулы Фрейндлиха, не соответствуют данным опыта в области малых и больших концентраций.

2. Константы k и n являются эмпирическими.

От этих недостатков свободна формула Ленгмюра.

§ 5. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Ряд признаков указывает на то, что разные участки поверхности твердого адсорбента неоднородны по своим адсорбционным свойствам. Так, установлено, что предел адсорбции достигается ранее, чем это соответствует покрытию поверхности твердого адсорбента молекулами адсорбтива даже в один ряд.

Это говорит о том, что на поверхности адсорбента имеются места, не участвующие в процессе адсорбции. Молекулы адсорбтива поглощаются лишь по отдельным точкам поверхности адсорбента. Эти точки могут быть названы активными центрами.

Далее известно, что первые порции газов адсорбируются твердыми поглотителями с большим тепловым эффектом и удерживаются гораздо прочнее, чем последующие. Это также говорит о наличии на поверхности адсорбента более активных участков, поглощающих газ в первую очередь.

Причины такой неоднородности поверхности твердого поглотителя в отношении его адсорбционных свойств окончательно не выяснены. Большинство исследователей считает, что причина лежит в «шероховатости» поверхности адсорбента. И действительно, на первый взгляд самые гладкие поверхности (как например, у стекла) при тщательном исследовании с применением достаточно сильного увеличения обнаруживают ряд неровностей: микроскопические «вершины», впадины, более плоские участки и т. д.

Свойства молекул неодинаковы в зависимости от того, как они расположены на такой неровной поверхности адсорбента. Схематически это представлено на рис. 61. Здесь взяты три мо-

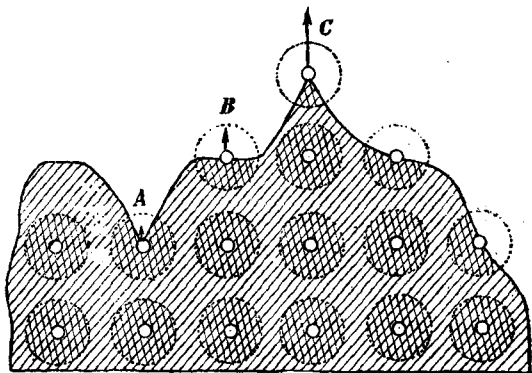


Рис. 61. Поверхность твердого адсорбента (длина стрелок условно указывает на относительную величину свободной поверхностной энергии в данной точке).

лекулы: в ложбине (А), на плоском участке поверхности (В) и на вершине (С). Пунктирные кружки вокруг каждой молекулы условно изображают границу сферы молекулярного действия (силовое поле молекулы). Заштрихованная часть кружков соответствует той части силового поля, которая полностью компенсирована (насыщена) силовыми полями внутренних частиц адсорбента. Незаштрихованная часть выражает собой свободную (ненасыщенную) часть молекулярного силового поля. Относительные размеры свободной поверхностной энергии в данной точке на чертеже условно представлены длиной стрелок.

Из рисунка-схемы видно, что частицы (молекулы, атомы или ионы), расположенные на вершинах («пиках») неровной поверхности твердого адсорбента, отличаются наибольшим избытком свободной поверхностной энергии. Эти частицы и представляют собой активные точки или активные центры адсорбирующей поверхности. Остальные места либо проявляют пониженную адсорбционную способность (плоские участки), или почти ее не проявляют (ложбины, впадины и т. п.). Конечно, здесь имеется и ряд переходных положений.

Попутно напомним, что наличие активных центров на твердом адсорбенте является важным фактором гетерогенного катализа.

Основываясь на молекулярно-кинетических представлениях и некоторых допущениях, Ленгмюр вывел следующую формулу:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{c}{b + c} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}, \quad (13-6)$$

где c — равновесная концентрация адсорбтива, а b — константа.

В формуле (13—6) Γ отнесена к 1 см^2 поверхности адсорбента. Когда эта поверхность неизвестна, адсорбируемое количество относят к 1 г поглотителя. В этом случае получается выражение

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{c}{b + c} \frac{\text{моль}}{\text{г}} \quad (13-7)$$

В литературе даются и такие выражения изотермы Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kc}{1 + kc} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}, \quad (13-6a)$$

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{kc}{1 + kc} \frac{\text{моль}}{\text{г}}. \quad (13-7a)$$

Они могут быть получены из выражения (13—6) и (13—7), если в этих формулах заменить b на ее обратную величину, т. е. принять $b = \frac{1}{k}$.

Изотерма адсорбции Ленгмюра (13—6) выражает зависимость между адсорбцией Γ и равновесной концентрацией адсорбтива c . Для выяснения значения константы b , входящей в формулу Ленгмюра, примем некоторое частное значение для Γ : пусть $\Gamma = \frac{1}{2}\Gamma_{\infty}$. Подставляя это значение в формулу (13—6), получаем

$$\frac{\Gamma_{\infty}}{2} = \Gamma_{\infty} \frac{c}{b+c}; \quad b+c=2c; \quad b=c.$$

Таким образом, константа b численно равна той концентрации адсорбтива, при которой адсорбция равна половине предельной или, другими словами, при которой одна половина активных точек на поверхности адсорбента занята молекулами адсорбтива, а другая половина остается свободной. Эти же соотношения видны и на кривой (рис. 62). На оси абсцисс отложены равновесные концентрации, а на оси ординат — соответствующая этим концентрациям величина адсорбции Γ , вычисляемая по формуле Ленгмюра. Если на этой кривой взять точку M с абсциссой, равной b , то эта точка будет иметь ординату, равную $\frac{1}{2}\Gamma_{\infty}$, т. е. если концентрация адсорбтива равна b , то адсорбция равна $\frac{1}{2}\Gamma_{\infty}$. Мы видим, что все величины,

входящие в формулу Ленгмюра, имеют определенный физический смысл и теоретически обоснованы.

В теории Ленгмюра принимается, что молекулы адсорбтива, притянутые по отдельным активным точкам, между собой не взаимодействуют. В то же время, при накоплении в адсорбционном слое веществ, обладающих высоким молекулярным весом, между ними могут возникнуть значительные силы сцепления. В этом случае уравнение Ленгмюра не оправдывается.

На практике, в особенности при применении пористых адсорбентов, обладающих большой поглощательной способностью (уголь, силикагель), формула Фрейндлиха дает лучшие результаты, чем уравнение Ленгмюра. Несмотря на эти ограничения, изотерма Ленгмюра имеет большое значение для понимания и исследования процесса адсорбции.

§ 6. Адсорбция на границе раствор — воздух. Адсорбция на поверхности раздела жидкость — газ отличается рядом особен-

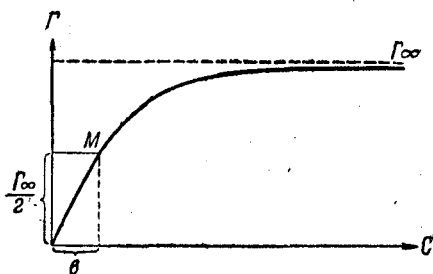


Рис. 62. Изотерма адсорбции Ленгмюра

ностей по сравнению с процессом адсорбции твердыми поверхностями, а именно:

1. Величина адсорбирующей поверхности S во всех случаях может быть точно измерена. У твердых адсорбентов это может быть выполнено лишь в редких случаях (адсорбирующую поверхность различных видов углей, силикагеля, алюмогеля и т. п. измерить очень трудно).

2. Изменение поверхностной энергии в процессе адсорбции может быть определено непосредственно, чего нельзя сделать в отношении твердых адсорбентов (поверхностная энергия твердого тела и ее изменение в процессе адсорбции не могут быть определены прямым опытом).

3. Адсорбция растворенных веществ поверхностью раздела жидкость — газ идет из внутренних областей объема жидкой фазы, т. е. из той самой фазы, поверхность которой и создает избыток свободной поверхностной энергии. При наличии твердых поверхностей адсорбция, естественно, может идти только из другой фазы (жидкой или газообразной), в которой диспергирован адсорбтив.

4. Поверхностный слой жидкости молекулярно подвижен. Молекулы, образующие его, непрерывно перемещаются: одни уходят в глубь фазы, а другие, взамен ушедших, попадают в поверхностный слой из внутренних частей объема. Этот процесс, связанный с молекулярно-кинетическим движением, создает как бы борьбу между молекулами жидкости и частицами растворенного вещества за место в поверхностном слое. При применении твердых адсорбентов подобные явления подавлены.

П. А. Ребиндер показал, что кинетика образования поверхностного адсорбционного слоя подчиняется уравнению мономолекулярной реакции

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\sigma_0 - \sigma_s}{\sigma_\tau - \sigma_s},$$

где σ_τ — поверхностное натяжение в определенный момент времени; σ_s — статическое (равновесное) поверхностное натяжение, соответствующее равновесному адсорбционному слою; σ_0 — поверхностное натяжение раствора при $\tau=0$; k — константа скорости образования поверхностного слоя.

Если частицы растворенного вещества, попадая в поверхностный слой, будут тем самым уменьшать поверхностную энергию, то они начнут там накапливаться. В результате концентрация раствора односторонне сместится: создастся разность концентраций между поверхностным слоем и остальным объемом раствора. Это, в свою очередь, усилит осмотические силы, стремящиеся выравнять концентрацию по всему объему раствора. Таким образом, и здесь, как и в других случаях адсорбции, имеют место два взаимно противоположных процесса, протекающих одновременно:

1) процесс адсорбции, приводящий, согласно принципу минимума свободной энергии, к накоплению растворенного вещества на поверхностном слое жидкости и,

2) процесс десорбции, вызываемый осмотическим выравниванием концентрации во всем объеме раствора.

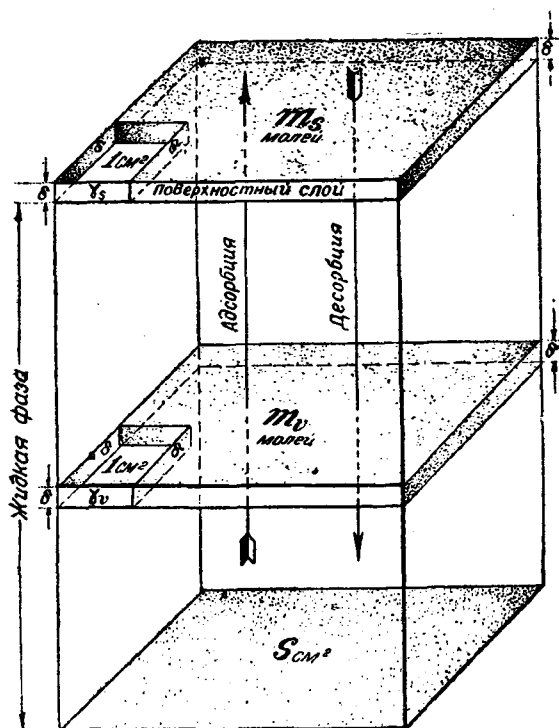


Рис. 63. Схематическое изображение адсорбционного равновесия в растворе поверхностно активного вещества.

В результате устанавливается адсорбционное равновесие, характеризующееся определенным распределением частиц растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом раствора. Это схематически представлено на рис. 63. Поверхностный слой имеет толщину δ (дельта) и поверхность, равную $S \text{ см}^2$. После установления адсорбционного равновесия этот слой содержит m_s молей адсорбтива. Точно такой же объем внутри жидкости (с площадью основания S и толщиной δ) содержит m_v молей адсорбтива. Адсорбция в этом случае количественно определяется, как разность между этими величинами, отнесенная к единице поверхности раствора:

$$\Gamma = \frac{m_s - m_v}{S} \frac{\text{молей}}{\text{см}^2}, \quad (13-8)$$

где Γ — удельная адсорбция в *молях/см²*.

Удельная адсорбция Γ может быть определена также согласно формуле

$$\Gamma = (c_s - c) \delta, \quad (13-9)$$

где δ — толщина поверхностного слоя в сантиметрах, а c_s и c — средние концентрации адсорбтива в *молях/см³* в поверхностном слое и в объеме.

Толщина поверхностного слоя δ очень мала — порядка молекулярных размеров и выражается десятками долями миллиметра. Например, установлено, что при насыщении поверхности раствора молекулами уксусной кислоты $\delta \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см. Для других адсорбтивов получены иные значения, но все они того же порядка. Учитывая весьма малую толщину поверхностного слоя, можно считать, что m_s молей адсорбтива как бы «размазаны» по поверхности жидкости. В связи с этим говорят о *поверхностной* концентрации адсорбтива¹. Эту величину обозначают через γ_s . Таким образом

$$\gamma_s = \frac{m_s}{S} = \frac{\text{Число молей адсорбированного вещества}}{\text{Адсорбирующая поверхность в см}^2}. \quad (13-10)$$

Условно мы можем говорить и о подобной концентрации внутри объема жидкости: $\gamma_v = \frac{m_v}{S}$ (см. рис. 63). Учитывая эту удельную адсорбцию Γ в растворах можно рассматривать, как избыток поверхностной концентрации:

$$\Gamma = \gamma_s - \gamma_v \frac{\text{молей}^*}{\text{см}^2}. \quad (13-11)$$

Чтобы дать понятие о порядке фигурирующих здесь величин, в качестве примера укажем, что удельная адсорбция уксусной кислоты в пределе равна $\Gamma_{\infty} = 3.8 \cdot 10^{-10}$, а амилового спирта $C_5H_{11}OH$ — $6.4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$. Несмотря на такие малые величины, явление адсорбции в растворах в ряде случаев имеет исключительно большое значение.

¹ Понятие поверхностной концентрации применяют и для твердых адсорбирующих поверхностей.

$$* \Gamma = \frac{m_s - m_v}{S} = \frac{m_s}{S} - \frac{m_v}{S} = \gamma_s - \gamma_v.$$

В зависимости от соотношения величин γ_s и γ_v различают адсорбцию положительную и отрицательную.

1. Положительная адсорбция. Вещества, молекулы которых своим присутствием в поверхностном слое понижают поверхностное натяжение воды, называются поверхностно активными. Эти вещества, благодаря адсорбции, накапливаются в поверхностном слое. Чем сильнее поверхностно активное вещество понижает поверхностное натяжение раствора, тем интенсивнее идет процесс накопления его в поверхностном слое. В результате концентрация растворенного вещества в поверхностном слое увеличивается, а в объеме раствора — соответственно уменьшается, т. е. $\gamma_s > \gamma_v$ (поверхностный избыток концентрации положителен). Согласно формуле (13—11) в этом случае $\Gamma > 0$. Здесь имеет место положительная адсорбция. Следовательно, положительной называется адсорбция, сопровождающаяся накоплением поверхностно активного вещества в поверхностном слое раствора.

К числу поверхностно активных веществ, адсорбирующихся положительно из водных растворов, относятся органические кислоты и их соли, спирты, амины, некоторые красители, белковые вещества и др.

2. Отрицательная адсорбция. Имеются вещества, частицы которых, попадая в поверхностный слой, повышают поверхностное натяжение. Эти вещества, согласно принципу минимума свободной энергии, будут вытесняться из поверхностного слоя. Однако полное вытеснение неосуществимо, так как осмотические силы, возникающие в объеме раствора, будут препятствовать этому. Некоторое количество молей адсорбтива m_s все же останется в поверхностном слое. В результате концентрация растворенного вещества в поверхностном слое уменьшится, а в объеме раствора — соответственно несколько увеличится. После установления адсорбционного равновесия будем иметь: $m_s < m_v$ и $\gamma_s < \gamma_v$ (поверхностный избыток концентрации отрицателен). Согласно формуле (13—11) в этом случае имеем $\Gamma < 0$, т. е. адсорбция отрицательна. Таким образом, отрицательной адсорбцией называется процесс, состоящий в частичном вытеснении растворенного вещества из поверхностного слоя в глубь объема раствора с относительным уменьшением концентрации его в поверхностном слое.

Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение раствора и адсорбирующиеся отрицательно, называются поверхностно неактивными. Сюда относятся неорганические соли, гидраты окисей металлов в водной среде, сахара (моносахариды, дисахариды, в частности свекловичный сахар), крахмал и др. Отрицательно адсорбирующиеся вещества не накапливаются в поверхностном слое, мало изменяя поверхностное натяжение раствора.

В качестве примера в табл. 42 приведем данные по влиянию

на поверхностное натяжение σ раствора масляной кислоты C_3H_7COOH (поверхностно активное вещество), поваренной соли $NaCl$ и сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ (последние два вещества — поверхностно неактивны).

Из данных таблицы видно, что у растворов масляной кислоты поверхностное натяжение сильно уменьшается уже при небольших концентрациях кислоты. В растворах же поваренной соли и сахара даже значительные концентрации растворяемых веществ приводят в общем к сравнительно небольшому подъему величин поверхностного натяжения.

Таблица 42

Поверхностное натяжение водных растворов масляной кислоты, хлористого натрия и сахара

Концентрация C_3H_7COOH в моль/л	Поверхностное натяжение раствора (25°C)	Концентрация $NaCl$ в %	Поверхностное натяжение раствора (18°C)	Концентрация сахара в %	Поверхностное натяжение раствора (18°C)
0,000	72,0	0,00	73,0	0,00	73,0
0,268	48,3	7,65	74,8	8,71	72,8
2,834	28,5	13,68	76,9	10,73	73,1
9,015	27,5	—	—	23,63	73,5

Поверхностная активность — понятие относительное, оно определяется соотношением поверхностных натяжений компонентов раствора. Представим себе две взаимно растворимые жидкости: жидкость A с поверхностным натяжением σ_1 и жидкость B — с поверхностным натяжением σ_2 . Какая из этих жидкостей при их смешивании будет играть роль поверхностно активного вещества? Здесь возможны три случая:

1. $\sigma_1 > \sigma_2$. Жидкость B поверхностно активна по отношению к жидкости A . В поверхностном слое раствора будут накапливаться молекулы вещества B с одновременным удалением отсюда частиц компонента A . Следовательно, адсорбция компонента A отрицательна: $\Gamma_A < 0$; адсорбция компонента B положительна: $\Gamma_B > 0$.
2. $\sigma_1 = \sigma_2$. Адсорбционных явлений нет: $\Gamma_A = 0$ и $\Gamma_B = 0$.
3. $\sigma_1 < \sigma_2$. Компонент A поверхностно активен по отношению к компоненту B . В поверхностном слое раствора будут накапливаться частицы компонента A . Следовательно,

адсорбция компонента A положительна: $\Gamma_A > 0$;

адсорбция компонента B отрицательна: $\Gamma_B < 0$.

Пример 1. Поверхностное натяжение (на границе с воздухом) у толуола $\sigma_1 = 23,5$, у анилина $\sigma_2 = 43,3$ и у воды $\sigma_3 = 72,8$. В смеси толуол+анилин поверхностно активен толуол $\sigma_1 < \sigma_2$, а анилин — поверхностно неактивен. В смеси анилин+вода тот же анилин будет уже являться поверхностно активным веществом $\sigma_2 < \sigma_3$. Таким образом, одно и то же вещество (анилин) в зависимости от величины поверхностного натяжения другого компонента может быть то поверхностно активным, то поверхностно неактивным.

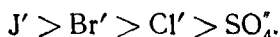
Пример 2. Добавление небольшого количества воды к спирту вызывает незначительное изменение поверхностного натяжения жидкости в сторону повышения. Происходит отрицательная адсорбция воды. Вода здесь является

поверхностно неактивным веществом по отношению к спирту. Прибавление же небольших количеств спирта к воде вызывает резкое изменение поверхностного натяжения жидкости в сторону снижения: происходит положительная адсорбция спирта. Здесь спирт по отношению к воде поверхностно активен.

Понятно, почему среди органических соединений так много поверхностно активных веществ по отношению к воде: поверхностное натяжение их чаще всего меньше, чем у воды. Так, поверхностное натяжение эфира — 17,4, этилового спирта — 22,3, пропилового спирта — 23,8, масляной кислоты — 26,5, уксусной кислоты — 27,6, бензола — 28,9 и т. д.; все это величины, значительно меньшие, чем у воды: $\sigma_{H_2O} = 72,8$.

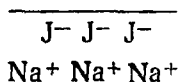
Ф. Кенрик (1896) обнаружил эффект появления разности потенциалов на границе воздух — раствор поверхностно активного вещества в воде. Работами А. Н. Фрумкина и его сотрудников показано, что возникновение поверхностных потенциалов является типичным поверхностным явлением, связанным с адсорбционными процессами.

Большинство неорганических солей, повышая поверхностное натяжение воды, заряжает поверхность раствора отрицательно. Это — результат влияния анионов (катионы практически роли не играют). По способности увеличивать отрицательный заряд поверхности анионы располагаются в следующий ряд:

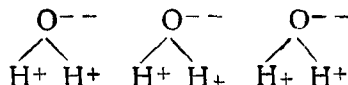


Чем сильнее гидратирован анион, тем интенсивнее он вытесняется с поверхности и тем ниже отрицательный потенциал поверхности.

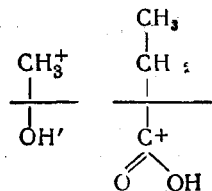
Строение двойного электрического слоя в этом случае может быть схематически представлено следующим образом (горизонтальная линия условно обозначает уровень жидкости).



Строение поверхностного слоя воды может быть представлено следующим образом:



В противоположность минеральным солям, органические поверхностно активные вещества (жирные кислоты, спирты, эфиры, амины и т. п.), вызывая понижение поверхностного натяжения воды, сообщают поверхности раствора положительный заряд.



Способность растворенного вещества заряжать поверхность раствора находится в прямой связи с величиной дипольного момента поверхностно активного вещества.

§ 7. Изотерма адсорбции Гиббса. Исходя из теоретических соображений, В. Гиббс (1876) вывел формулу, дающую зависимость между количеством адсорбированного вещества Γ и изменением поверхностного натяжения раствора при изменении его концентрации — изотерму адсорбции:

$$\Gamma = - \frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{c}{RT}. \quad (13-12)$$

В последней формуле Γ — удельная адсорбция в *молях/см²* ($\Gamma = \gamma_s - \gamma_v$) (формула 13—11). При этом Γ может быть положительной или отрицательной (в зависимости от соотношения величин γ_s и γ_v); c — равновесная концентрация растворенного вещества во всем объеме раствора в *молях/см³*; R — газовая постоянная (в данном случае $R = 8,315 \cdot 10^7$ эрг · градус⁻¹ · моль⁻¹); T — абсолютная температура. Наконец, $\partial \sigma$ обозначает изменение поверхностного натяжения раствора, соответствующее весьма малому изменению концентрации ∂c . При этом величина $\partial \sigma$ может быть положительной (когда σ с повышением концентрации возрастает) или отрицательной (когда σ с повышением концентрации убывает).

Величина $-\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ по предложению П. А. Ребиндера названа *поверхностной активностью*. Она характеризует собой интенсивность изменения поверхностного натяжения раствора с изменением его концентрации (чем активнее действует растворенное вещество на поверхностное натяжение раствора, тем круче падает или поднимается кривая σc и тем, соответственно, больше величина дроби $-\frac{\partial \sigma}{\partial c}$).

Изотерма адсорбции Гиббса охватывает собой две кривые: 1) изотерму поверхностного натяжения как функцию концентрации $\sigma = f(c)$ — кривая σ, c и 2) изотерму адсорбции — так же, как функцию концентрации $\Gamma = F(c)$ — кривая Γ, c . На рис. 64 представлена типичная форма этих кривых.

На рис. 65 и 66 дано изменение σ и Γ для различных органических кислот, являющихся поверхностно активными веществами, с изменением концентрации их в растворе. Из сопоставления кривых видно, что уксусная кислота менее других понижает поверхностное натяжение воды; она и адсорбируется слабее. Валериановая кислота, наоборот, даже в малых концентрациях сильно понижает σ воды, в связи с чем и адсорбируемость ее наибольшая. Остальные кислоты располагаются между ними.

В заключение отметим, что формула Гиббса приложима к разбавленным растворам. Она служит для расчета величины адсорбции поверхностно активного вещества, если измерено поверхностное натяжение раствора при различных концентрациях его. Проверка формулы Гиббса была проведена впервые А. Н. Фрумкиным (1925).

Формула Гиббса неприменима для твердых адсорбентов, у которых величина σ не может быть определена непосредственным опытом. В этих случаях часто пользуются формулой Фрейндлиха и вычисляют Γ или A по изменению концентраций адсорбтива в растворе в результате адсорбции.

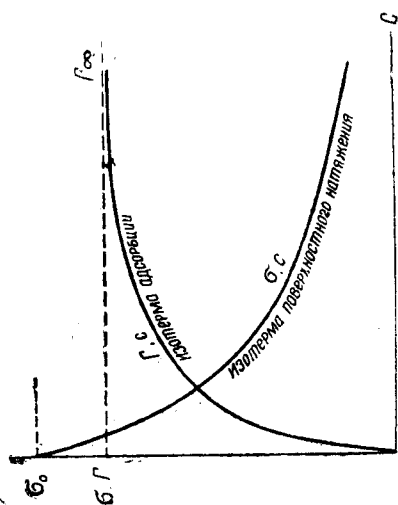


Рис. 64. Типичные изотермы Γ , c и σ , c , вытекающие из формулы Гиббса.

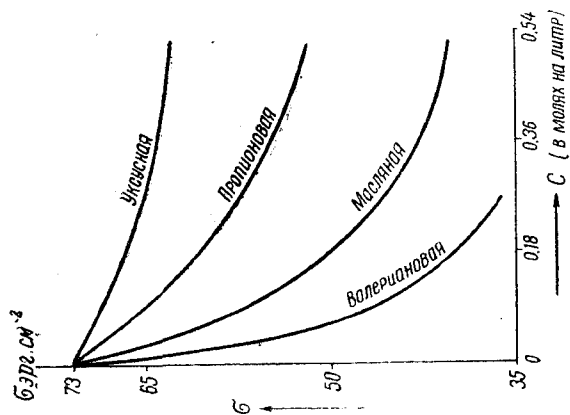


Рис. 65. Изотермы σ, c для некоторых органических кислот.

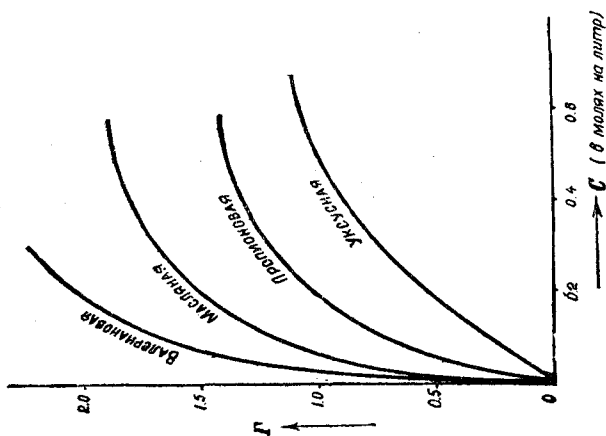


Рис. 66. Изотермы Γ , c для некоторых органических кислот.

§ 8. Структура адсорбционного слоя. Гидратация частиц растворяемого вещества является первой и обязательной стадией всякого процесса растворения в воде. В связи с этим вещества, хорошо растворимые в воде, можно назвать гидрофильными. Примером гидрофильного вещества может служить хлористоводородный газ HCl , растворимый в воде в огромных количествах. Такие газы, как метан CH_4 , этан $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$, пропан $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ и т. д., плохо растворяются в воде. Эти вещества можно назвать гидрофобными¹. Могут быть гидрофильные жидкости (например, H_2SO_4), гидрофильные твердые тела (например, NaOH , KJ и др.). Гексан C_6H_{14} , бензол C_6H_6 могут служить примером гидрофобных жидкостей, а нафталин C_{10}H_8 — примером гидрофобного твердого тела.

Гидрофильность хлористоводородного газа связана с тем, что молекулы этого вещества полярны: положительные и отрицательные заряды в них расположены несимметрично. В результате этого при электронейтральности всей молекулы один конец ее оказывается заряженным положительно, а другой — отрицательно. Это и вызывает процесс гидратации: молекулы воды, сами имеющие полярный характер, энергично взаимодействуют с молекулой HCl , образуя с ней гидраты. Аналогично проходит процесс растворения и других типично гидрофильных веществ. С другой стороны, нерастворимость в воде метана CH_4 , этана $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$, пропана $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ и тому подобных веществ может быть объяснена тем, что группы атомов CH_4 , $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ неполярны и не гидратируемы. Эти группы можно охарактеризовать, как гидрофобные.

Таким образом, полярные молекулы, проявляющие большое сродство к воде, гидрофильны. Неполярные молекулы и группы атомов, не обнаруживающие сродства к воде, гидрофобны.

Сопоставим растворимость в воде некоторых органических соединений:

<i>Нерастворимы в воде</i>	<i>Растворимы в воде</i>
Метан CH_4	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ — уксусная кислота
Этан $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ — этиловый спирт
Пропан $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ — масляная кислота

Из приведенного сопоставления вытекает, что введение в молекулу нерастворимых соединений таких групп, как $-\text{OH}$ (гидроксил) и $-\text{COOH}$ (карбоксил), гидрофилирует эти соединения: они становятся растворимыми. Отсюда вытекает, что группы $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$ являются гидрофильными. Гидрофиль-

¹. Термины «гидрофильный» и «гидрофобный» происходят от греческих слов *hydor* — вода, *phileo* — люблю, *phobeo* — не люблю, чуждаюсь, боюсь.

ность этих групп объясняется их полярным характером. Поэтому они легко гидратируются, обуславливая растворимость в воде всей молекулы, в состав которой входят эти группы. Подобным же гидрофилирующим действием обладают и другие полярные группы ($-\text{NH}_2$, $-\text{COH}$, $-\text{HS}$ и т. п.).

Мы видим, что гидрофильными свойствами может обладать не вся молекула в целом, а только ее полярная группа. Вся же остальная часть, сохраняя первоначальное строение, типичное для углеводов, остается гидрофобной. Благодаря такой асимметрической структуре мы имеем в одной и той же молекуле сочетание гидрофильных и гидрофобных свойств.

Сопоставим далее формулы и растворимость в воде следующих кислот:

Уксусная кислота	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	растворима
Пропионовая кислота	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	"
Масляная кислота	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	"
Валериановая кислота	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	малорастворима
Капроновая кислота	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	нерастворима

На рис. 67 схематически представлено строение перечисленных кислот. На том же рисунке для иллюстрации приводится структура молекулы лауриновой кислоты (по данным исследования этого вещества, при помощи рентгеновских лучей).

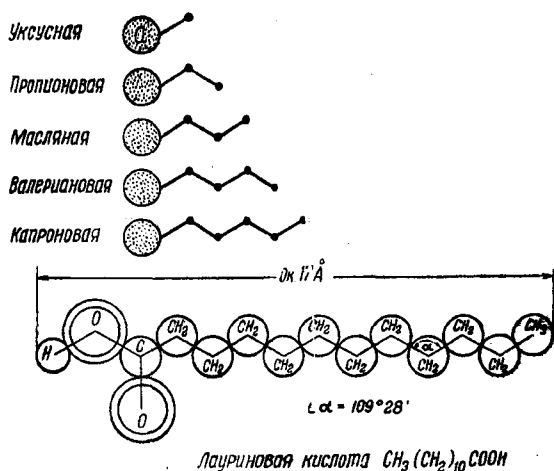


Рис. 67. Схема строения молекул некоторых органических кислот:
 α — полярная (гидрофильная) группа, связанная с неполярной (гидрофобной) углеводородной цепью.

Карбоксил, как группа гидрофильная, проявляет большое сродство к воде. При растворении органической кислоты в воде последняя будет стремиться втянуть карбоксил в толщу жидкости. Гидрофобная же углеводородная цепь будет препятствовать растворению и тем сильнее, чем длиннее эта цепь. Если гид-

рофобная часть мала, то преобладать будут гидрофильные свойства карбоксила, и кислота растворится в воде (кислоты уксусная, пропионовая, масляная).

При наличии длинной углеродной цепи в молекуле кислоты преобладать будут уже гидрофобные свойства, и кислота в воде растворяться не будет (капроновая и следующие за ней кислоты более высокого молекулярного веса). При взаимодействии молекул таких кислот с водой они погружаются своими гидрофильными группами (COOH) в воду, а гидрофобная углеводородная цепь располагается выше уровня воды («торчит» из воды).

Мы рассмотрели отношение жирных кислот к воде, как к полярному растворителю. По отношению к неполярным растворителям (например, бензолу C_6H_6) соотношения обратные. В данном случае лучше сольватируются неполярные группы ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ и т. д.). В связи с этим растворимость кислот в неполярных растворителях будет увеличиваться с удлинением углеводородной цепи в молекуле кислоты.

На основании указанных данных Ленгмюр и Гаркинс следующим образом объясняют поверхностную активность веществ. Не только кислоты, но и вообще все типичные поверхностно активные вещества, согласно их теории, состоят из молекул, содержащих наряду с гидрофильной (полярной) группой ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{HS}$ и т. д.) неполярную углеводородную цепь. Выталкивающее действие воды на гидрофобную часть этих молекул способствует накоплению растворенного вещества в поверхностном слое, т. е. положительной адсорбции. Чем длиннее углеводородная цепь, тем хуже вещество растворяется в воде, тем большая доля его попадает в поверхностный слой и тем, следовательно, выше его адсорбируемость. Накопление поверхностно активного вещества в поверхностном слое понижает σ раствора, приближая его к величине поверхностного натяжения чистого адсорбтива. Таким путем Ленгмюр объясняет правило Траубе (см. стр. 248).

В слабых растворах кислот, когда поверхность воды еще далека от насыщения адсорбтивом углеводородной цепи, молекулы кислоты, вытолкнутые из воды силами сцепления между ее молекулами, в результате занимают почти горизонтальное положение (лежат на поверхности воды — рис. 68, I). По мере насыщения поверхностного слоя гидрофильные карбоксилы вытесняют с поверхности воды гидрофобные углеводородные цепи, и молекулы адсорбтива получают более или менее наклонное положение. Однако ориентация молекул здесь еще не полная. При полном насыщении поверхностного слоя адсорбированные молекулы располагаются перпендикулярно к поверхности жидкости, причем в воду погружены только гидрофильные карбоксильные группы, а углеводородная цепь направлена вертикально вверх (рис. 68, II).

Такой предельно ориентированный слой молекул адсорбтива в поверхностном слое жидкости образно называют «частоколом Ленгмюра». Молекулы адсорбтива в таком «частоколе» занимают собой всю поверхность раздела жидкость — воздух. Завершение построения «частокола Ленгмюра» знаменует собой предел адсорбции. Именно поэтому дальнейшее увеличение концентрации раствора уже не приводит к изменениям Γ и σ ; частицы добавочно растворяемого поверхностно активного вещества могут проникать в предельно насыщенный поверхностный слой только путем обмена молекулы на молекулу.

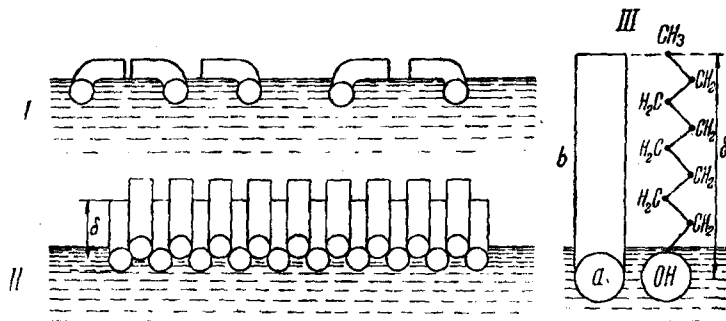


Рис. 68. Мономолекулярный слой поверхностно активного вещества на поверхности раздела жидкость—воздух:

I—ненасыщенный слой; II—насыщенный слой, содержащий предельно-ориентированные молекулы поверхностно активного вещества; III—расположение молекулы октилового спирта $C_8H_{17}OH$ в насыщенном слое; а—полярная (гидрофильная) группа; б—неполярная (гидрофобная) углеводородная цепь; δ —адсорбционный слой.

Адсорбционный слой на поверхности жидкости мономолекулярен. Поэтому толщина слоя δ равна длине молекулы адсорбтива (рис. 68, III)¹.

Увеличение числа атомов углерода в углеводородной цепи вызывает соответствующее увеличение длины молекулы адсорбтива и толщины адсорбционной пленки δ . Так, длина молекулы пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOH$ равна 24 Å, а церотиновой кислоты $C_{26}H_{53}COOH$ — 31 Å. Толщина поверхностных пленок, образуемых указанными кислотами при полном насыщении ими адсорбционного слоя, будет равна тем же величинам.

Большие работы по изучению явления адсорбции на границе раздела двух жидких фаз проводились П. А. Ребиндером. Исследуя характерные свойства поверхностных слоев в растворах, он показал, что вода является поверхностно активным ве-

¹ Это в том случае, когда адсорбционный слой насыщен и молекулы поверхностно активного вещества расположены перпендикулярно поверхности жидкости.

ществом по отношению к соли, точно так же, как жирные кислоты по отношению к воде. При этом диполи воды в поверхностном слое ориентированы таким образом, что кислород обращен в сторону газовой фазы, а водород — в сторону соли.

П. А. Ребиндер вывел правило уравнивания полярностей, согласно которому на границе двух фаз происходит адсорбция того вещества, полярность которого лежит между полярностями веществ обеих фаз. При этом адсорбция возрастает с увеличением разности в степени полярности этих фаз.

§ 9. Адсорбция на границе твердый адсорбент — раствор. Протекание процесса адсорбции твердой фазой из растворов в большой степени зависит от: 1) химического характера растворенного вещества (адсорбтива); 2) физико-химических особенностей среды, из которой происходит адсорбция, и 3) полярных свойств поверхности адсорбента.

Химический характер адсорбтива играет очень большую роль. Здесь так же, как и при адсорбции на границе раствор — воздух, поверхностно активные вещества адсорбируются лучше, чем поверхностно неактивные. Ароматические вещества, как правило, адсорбируются лучше, чем алифатические (жирные). При наличии в растворе одновременно двух растворенных веществ каждое из них при прочих равных условиях адсорбируется в меньшей степени, чем если бы в растворе было одно из них (это правило действительно и для адсорбции на границе раствор — воздух). Адсорбция сильных электролитов из водных растворов, т. е. адсорбция ионов, протекает своеобразно, что будет рассмотрено особо.

Среда, из которой происходит адсорбция, т. е. растворитель, может быть жидкостью полярной и неполярной. В практике наиболее важной адсорбционной средой является вода. Она имеет ясно выраженный полярный характер (молекула воды — диполь). К числу неполярных сред главным образом относятся углеводороды (бензол, толуол, гексан, гептан и тому подобные жидкости).

Адсорбент также может состоять из неполярных или полярных молекул. Поверхности полярных адсорбентов хорошо смачиваются водой (полярная жидкость) и плохо — бензолом (неполярная жидкость). Такие поверхности мы будем называть гидрофильными. Неполярные поверхности, наоборот, хорошо смачиваются бензолом и плохо — водой. Это — гидрофобные поверхности. Типичным представителем адсорбентов с гидрофобной поверхностью является уголь. Силикагель — представитель адсорбентов с гидрофильной поверхностью.

Относительная гидрофильность поверхности по П. А. Ребиндеру может быть охарактеризована по той теплоте, которая выделяется при смачивании ее данной жидкостью.

При смачивании угля водой выделяется 6—10 кал/г тепла, а при смачивании бензолом 20—30 кал/г.

Таким образом, для угля, являющегося типично гидрофобным адсорбентом, теплота смачивания бензолом приблизительно в три раза больше.

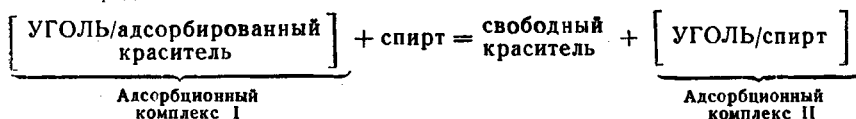
чем водой. При смачивании же водой силикагеля (гидрофильный адсорбент) выделяется приблизительно в два раза больше тепла, чем при смачивании бензолом.

Классификация сорбентов на гидрофобные (уголь) и гидрофильные (силикагель) впервые была предложена Л. Г. Гурвичем (1923 г.).

Для данных адсорбента и адсорбтива молекулярная природа среды, из которой происходит адсорбция, играет большую роль. Рассмотрим это на примере двух адсорбентов — угля и силикагеля.

Адсорбция углем. Уголь, как отмечено, — типично гидрофобный адсорбент. Он слабо адсорбирует воду и энергично — бензол. Поэтому уголь особенно пригоден для поглощения растворенных веществ из водных растворов. Указанный адсорбент из этих растворов почти не поглощает воды, но хорошо поглощает растворенные в ней вещества. Наоборот, в органических растворителях уголь по преимуществу будет поглощать молекулы самого растворителя и лишь в очень малой степени — частицы растворенного вещества.

Указанное можно иллюстрировать следующим опытом. В водный раствор какого-нибудь красителя, например фуксина, добавим угольный порошок и несколько раз встряхнем. Отфильтровывая жидкость, получаем почти бесцветный фильтрат. Следовательно, уголь почти полностью поглотил краситель. Промывание угля на фильтре водой не влечет за собой заметного перехода красителя в раствор (промывные воды будут бесцветными). Это говорит о прочности адсорбционного комплекса уголь/адсорбированный краситель по отношению к воде. Если же теперь уголь на фильтре обработать спиртом, то получим интенсивно окрашенный фильтрат: спирт, адсорбируемый поверхностью угля, вытесняет оттуда молекулы красителя. В результате этого краситель вновь переходит в раствор, а уголь образует новый адсорбционный комплекс уголь/спирт. Процесс схематически можно представить так:



Следовательно, уголь хорошо адсорбирует краситель из водной среды и плохо поглощает его из спиртового раствора.

Адсорбция силикагелем. Силикагель, как отмечено, типичный гидрофильный адсорбент. Он энергично адсорбирует воду и слабо бензол и вообще неполярные жидкости; он плохо поглощает из водных растворов соединения с полярными группами, т. е. поверхностно активные вещества (спирты, жирные кислоты, эфиры и т. п.), так как здесь в первую очередь адсорбируется сам растворитель. В то же время силикагель прекрасно адсорбирует те же вещества из растворов в органических растворителях, причем сам растворитель в этом случае будет поглощаться плохо.

Мы видим, что при адсорбции из растворов, как и вообще при адсорбции из двухкомпонентных систем, растворитель и рас-

творенное вещество являются как бы конкурентами, борющимися за место на поверхности адсорбента. При этом чем выше адсорбируемость самого растворителя, тем он сильнее подавляет адсорбцию растворенного вещества.

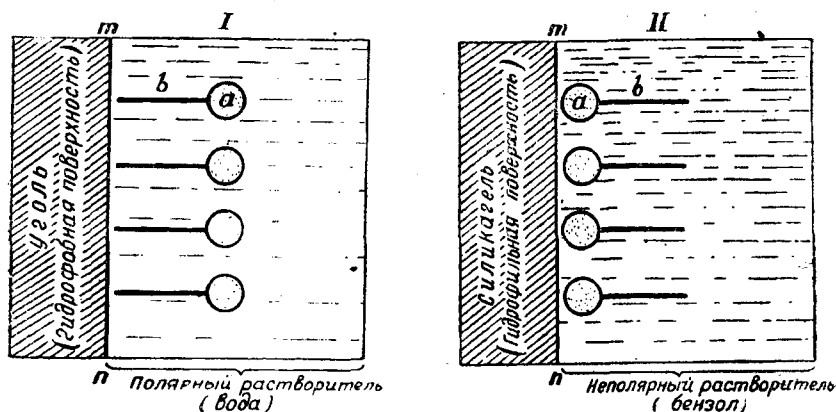


Рис. 69. Ориентация адсорбированных молекул поверхностью активного вещества:

I—при адсорбции углем; II—при адсорбции силикагелем: а—полярная (гидрофильная) группа; б—неполярная (гидрофобная) углеводородная цепь; m—поверхность раздела фаз.

Хорошо адсорбируемый растворитель в некоторых случаях может почти полностью вытеснить растворенное вещество с поверхности адсорбента, т. е. вызвать отрицательную адсорбцию. Таким образом, в зависимости от физико-химических особенностей адсорбента и среды будет происходить преимущественное (избирательное) поглощение то растворителя, то растворенного вещества.

При адсорбции поверхностно активных веществ углем или силикагелем имеет место различная ориентация молекул адсорбированного вещества. При адсорбции углем к гидрофобной его поверхности обращена неполярная (гидрофобная) цепь углеродных атомов, а гидрофильная (полярная) группа погружена в воду (рис. 69, I). Адсорбируемость поверхностно активных веществ углем растет с удлинением углеводородной цепи (правило Траубе). При адсорбции же поверхностно активных веществ из неполярных растворителей силикагелем адсорбированные молекулы своей гидрофильной (полярной) группой ориентированы к поверхности адсорбента, а своей гидрофобной углеводородной цепью направлены в глубь растворителя (рис. 69, II). В этом случае поверхностно активное вещество будет адсорбироваться тем лучше, чем короче гидрофобная углеводородная цепь.

Активированный уголь хорошо поглощает из воздуха многие отравляющие вещества. На этом основан предложенный Н. Д. Зелинским угольный противогаз, получивший широкое распространение в противохимической обороне.

П. А. Ребиндер показал, что, рационально используя адсорбционные явления на границе раздела твердой и жидкой фаз, можно вызвать эффект понижения прочности (твердости). Это явление используется на практике при бурении горных пород (скорость бурения повышается при этом на 60% и выше), при сверлении металлов, полировке поверхностей, размоле веществ в шаровых мельницах и т. д.

М. М. Дубинин изучал влияние пористости адсорбента на протекание процесса адсорбции. Им установлено, что величина пор здесь имеет большое значение. Так, очень мелкие поры могут оказаться недоступными для крупных молекул адсорбтива. Это равноценно уменьшению величины удельной поверхности адсорбента.

Как влияет пористость адсорбента на его общую поглощающую поверхность, можно видеть из следующего примера.

Предположим, что вещество, взятое в виде кубика с гранями в 1 см, пронизано каналами диаметром по 20 Å, причем эти каналы в адсорбенте расположены друг от друга также на расстоянии 20 Å. Тогда число таких каналов окажется равным $6,25 \cdot 10^{12}$, а их общая (суммарная) внутренняя поверхность составит $3,9 \cdot 10^6$ см², т. е. приблизительно 400 м².

§ 10. Адсорбция электролитов твердой фазой. Слабые электролиты, диссоциирующие в растворе лишь в малой степени, как например жирные кислоты, в большинстве случаев адсорбируются твердой фазой целыми молекулами. Иначе протекает адсорбция сильных электролитов, находящихся в растворе в диссоциированном состоянии. Дело в том, что адсорбируемость катионов и анионов данного электролита, как правило, неодинакова. Для каждого рода ионов существует своя особая изотерма адсорбции Г, с, отличная от других. В то же время преимущественное поглощение ионов одного знака заряда, т. е. перемещение их на поверхность раздела фаз, приводит к нарушению электронеutrальности: появляется разность электрических потенциалов. В связи с этим в системе могут возникнуть процессы, стремящиеся максимально снизить эту разность потенциалов и противодействующие адсорбции ионов данного знака. Таким образом, адсорбция ионов сильных электролитов протекает под воздействием сил двух родов: а) молекулярно поверхностных сил адсорбента, как и у всех видов адсорбционных процессов вообще, и б) сил электрических, проявляющихся только в случаях адсорбции ионов.

В зависимости от характера взаимодействия адсорбционных и электрических сил, а также получаемых при этом результатов различают следующие три основных типа адсорбции электролитов: а) эквивалентная адсорбция (§ 11); б) обменная адсорбция (§ 12) и в) специфическая адсорбция, связанная с образованием разности потенциалов на поверхности раздела фаз (§ 14).

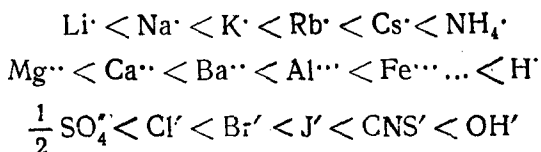
§ 11. Эквивалентная адсорбция. Лучше адсорбируемый ион данного электролита притягивает свой парный менее адсорбируемый ион на поверхность адсорбента в количестве, превосходящем изотерму адсорбции последнего. При этом адсорбируемость второго иона возрастает, а первого (ведущего) иона — уменьшается (часть его удерживается в растворе другим, хуже адсорбируемым, ионом). Например, количество хлора, поглощаемого из раствора $AlCl_3$, превосходит адсорбцию Cl -ионов из $NaCl$. Очевидно, ион Al^{+++} лучше адсорбируется, чем ион Na^+ , и притягивает с собой большее количество ионов хлора.

Благодаря эквивалентности поглощения катионов и анионов молекулы электролитов в подобных случаях адсорбируются целиком. В связи с этим эквивалентную адсорбцию часто называют также молекулярной (а иногда — аполярной).

При изучении молекулярной адсорбции установлена интересная связь между растворимостью электролита и его адсорбируемостью (В. Каргин): чем меньше растворимость соли, тем сильнее она адсорбируется. Например, на геле $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ менее растворимая соль Ag_2SO_4 адсорбируется сильнее, чем более растворимая соль $AgNO_3$.

Путем сравнения разных электролитов, имеющих общий ион, можно получить представление о различиях в адсорбируемости другого иона. Так, минеральные (неорганические) кислоты адсорбируются лучше, чем их щелочные соли. Следовательно, H^+ -ион адсорбируется лучше ионов щелочных металлов. Аналогичным путем установлено, что среди неорганических одновалентных анионов особенно сильно адсорбируется гидроксильный ион OH^- .

По своей адсорбируемости катионы и анионы располагаются в определенный ряд:



Та или иная адсорбируемость ионов зависит от электрического заряда (валентности), их гидратации и растворимости адсорбционного комплекса, образуемого ионом с адсорбентом. Ряды ионов по их адсорбируемости близки лиотропным рядам.

§ 12. Обменная адсорбция. Пусть поверхность некоторого твердого адсорбента полностью насыщена ионами K_1 . Эта поверхность находится в соприкосновении с жидкостью, содержащей различные катионы K_1 и K_2 . При этом поверхность адсорбента не в состоянии к уже имеющимся на ней ионам K_1 дополнительно адсорбировать еще и ионы K_2 из раствора. Но здесь возможен иной путь — путь обмена ионами: ионы K_2 адсорбируются поверхностью адсорбента при одновременном вытес-

нении отсюда эквивалентного количества ионов K_1 . Этот процесс схематически можно представить так:



Здесь n — общее количество ионов K_1 , а m — общее количество ионов K_2 ; x — количество ионов K_2 , поглощенных из раствора адсорбентом. Количество замещающих ионов, переходящих от адсорбента в раствор, также равно x (мы берем простейший случай, когда ионы K_1 и K_2 имеют одинаковые знак и величину валентности, например оба положительно одновалентны). Адсорбционное равновесие будет характеризоваться строго определенным соотношением количеств поглощенных ионов K_1 и K_2 , а также строго определенными равновесными концентрациями тех же ионов в растворе. Другой ион того же электролита (т. е. ион противоположного знака) при этом либо вовсе не поглощается, либо поглощается в очень малой степени. Избирательная адсорбция одного из ионов растворенного электролита, сопровождающаяся одновременным вытеснением однозначного иона из адсорбционного слоя, называется обменной адсорбцией. Иногда ее называют также полярной адсорбцией.

В обменной адсорбции участвуют разнообразные поглотители. Замещающий ион K_1 находится в адсорбенте или как составная часть молекул его (гетерополярный адсорбент), или (у неполярных адсорбентов) как составная часть примеси. Например, типичный неполярный поглотитель — уголь — участвует в обменной адсорбции за счет содержащейся в нем золы¹.

При обменной адсорбции происходит обмен ионами в электроэквивалентных количествах, благодаря чему электронейтральность раствора электролита не нарушается. По той же причине электронейтральность остается ненарушенной и на поверхности адсорбента. Обменная адсорбция протекает более медленно, чем обычная.

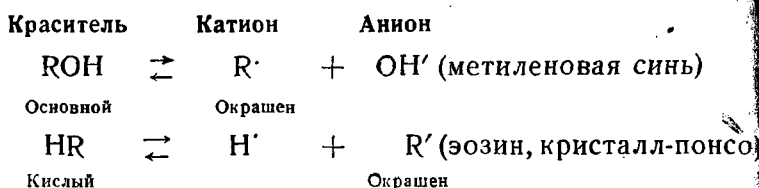
В зависимости от того, какого рода ионы участвуют в обменной адсорбции, различают основные (щелочные) и кислые адсорбенты. Кислые адсорбенты обменивают свои катионы на

¹ Если неполярный адсорбент чист (не содержит ни примесей, ни адсорбированных веществ), то он не поглощает ионы сильных электролитов, в особенности неорганические соли (§ 13).

катионы растворенного электролита (катионный обмен). Так, у многих силикатов анион неподвижен, а катион обменивается. Это — так называемые катиониты. Адсорбент считается основным (щелочным), когда обменная реакция происходит между анионами адсорбента и растворенного электролита (анионный обмен). Это — так называемые аниониты. К числу кислых адсорбентов относятся: силикагель, каолин, флориды и др. Окислы металлов относятся к числу основных поглотителей. Уголь большей частью играет роль кислого адсорбента (благодаря примесям).

Обменная адсорбция часто наблюдается у всевозможных индикаторов и красителей, которые содержат крупные окрашенные ионы, адсорбирующиеся особенно хорошо. Краситель с окрашенным анионом называется кислым, а с окрашенным катионом — основным.

Обозначая окрашенный ион через R, можно схематически представить диссоциацию основной и кислой краски следующим образом (в скобках указаны примеры соответствующих красителей):



Так, уголь, поглощая основную краску (например, метиленовую синь), отдает в раствор катион кальция или другие катионы из солей своей золы. При адсорбции красителей на целлюлозе (фильтровальная бумага) эта последняя в обмен дает ионы из своей минеральной составной части (главным образом из силиката кальция). Аналогично протекает процесс адсорбции красителей каолином, а также растительными и животными волокнами.

Ионообменные сорбенты в настоящее время находят большое и все возрастающее применение в пищевой промышленности. В свеклосахарном производстве они служат для очистки диффузионного сока. В гидролизной промышленности сахарные растворы получают путем гидролиза полисахаридов, входящих в состав клеточных стенок древесины и отходов сельского хозяйства. Для очистки этих сахарных растворов («гидролизатов») с успехом применяют иониты. В крахмало-паточном производстве иониты позволяют получать высококачественную патоку, бесцветную и без запаха. Практическое применение находит разделение при помощи ионитов смеси аминокислот в гидролизатах белков. При этом аминокислоты могут быть получены в чистом виде без применения хлопотливых операций препаративной химии. Большое практическое значение имеет ионообменное обес-

солнвание воды, которая при этом получается столь же чистой, как и дистиллированная.

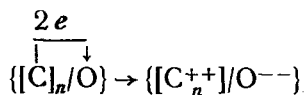
Иониты в настоящее время в большом масштабе готовятся искусственно. К их числу относятся искусственные смолы, в частности, получаемые путем конденсации аминов с формальдегидом (аниониты). Многие катиониты представляют собой продукт сульфирования бурых или каменных углей.

Наша промышленность предусматривает повышение производства синтетических смол для использования их в качестве ионообменных сорбентов.

§ 13. Гидролитическая адсорбция. Освобожденный от золы и газа уголь адсорбирует из водных растворов электролитов только растворитель и не адсорбирует ионы растворенных солей. Такой уголь не изменяет реакцию среды растворов электролитов. Если же уголь содержит адсорбированный кислород или водород, то в растворах электролитов наблюдается своеобразная обменная адсорбция, приводящая к резкому смещению реакции среды в кислую или щелочную сторону. Сущность протекающих здесь процессов была выяснена А. Н. Фрумкиным с сотрудниками (1927—1930).

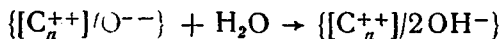
Согласно теории Фрумкина уголь, насыщенный кислородом, при погружении в воду ведет себя, как кислородный электрод. Процессы, протекающие в растворе, например KCl, для одного атома адсорбированного кислорода схематически можно представить так (в фигурные скобки взяты адсорбционные комплексы на основе угля; n — количество атомов углерода, образующих данную массу адсорбента):

а) поверхностно расположенные атомы С отдают каждому адсорбированному атому кислорода 2 электрона

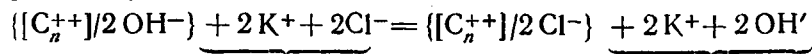


при этом электронейтральный атом О превращается в активный отрицательно двухвалентный ион O^{--} , остающийся в адсорбированном состоянии;

б) ион O^{--} поверхностно взаимодействует с молекулой воды: $O^{--} + H_2O = 2OH^-$. Эти гидроксильные группы также остаются в поглощенном состоянии:



в) образовавшийся адсорбционный комплекс вступает в анионный обмен с растворенным электролитом (в нашем примере с KCl):



Адсорбционный
комплекс I

Раствор
электролита

Адсорбционный
комплекс II

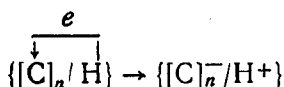
Раствор

Гидроксильные ионы, появляющиеся в растворе в результате обменной адсорбции, сдвигают реакцию среды в щелочную сторону.

Таким образом, насыщенный кислородом уголь, погруженный в раствор электролита, сам заряжается положительно и может обменно адсорбировать анионы.

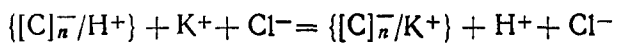
Уголь, насыщенный водородом, ведет себя, как водородный электрод. Он сам заряжается отрицательно и может обменно адсорбировать катионы. Это видно из следующих схематических уравнений, написанных для одного атома водорода:

а) адсорбированный атом водорода отдает свой электрон углю



В результате электронейтральный атом водорода превращается в положительно одновалентный ион H^+ , а поверхность угля заряжается отрицательно (вследствие наличия в угле избыточных электронов).

б) образовавшийся адсорбционный комплекс состава $\{ [C]_n^- / H^+ \}$ вступает в катионный обмен с электролитом



Адсорбционный комплекс I Раствор электролита Адсорбционный комплекс II Раствор

Перешедшие в раствор свободные ионы водорода сдвигают реакцию среды в кислую сторону.

Обменная адсорбция, при которой адсорбент взамен поглощаемого иона нейтральной соли отдает в раствор ионы водорода или гидроксила, называется гидролитической. К ряду гидролитической адсорбции относят вообще все случаи обменного выделения адсорбентом в раствор H^+ или OH^- -ионов независимо от того, образовались ли эти ионы в результате тех или иных поверхностных процессов на адсорбенте или же содержались в нем ранее как составная часть его молекул (в гетерополярных адсорбентах). Например, каолин может участвовать в обменной гидролитической адсорбции своими H^+ -ионами.

В зависимости от того, какой из ионов (H^+ или OH^-) переходит в раствор, реакция среды при гидролитической адсорбции, как мы видели, может сместиться как в кислую, так и щелочную сторону.

§ 14. Специфическая адсорбция. При эквивалентной адсорбции (§ 11) поглотитель фиксирует (закрепляет) катионы и анионы растворенного электролита в эквивалентных количествах. Оба рода ионов при этом выводятся из раствора одновременно.

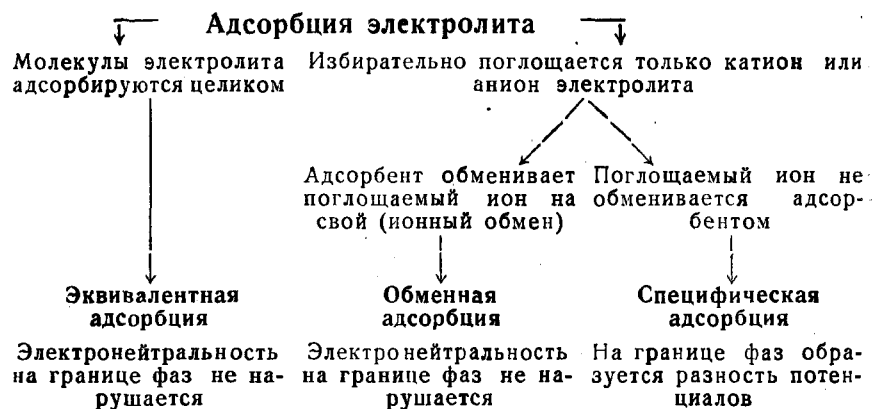
Однако противоположно заряженные ионы, образующие молекулу электролита, адсорбируются в эквивалентных количествах далеко не всегда. Известны многочисленные случаи, особенно в коллоидных системах, когда резко преобладает адсорбция только какого-нибудь одного рода ионов (избирательная адсорбция катионов или анионов).

Предположим, что некоторый адсорбент, находящийся в соприкосновении с раствором электролита КА, сильнее поглощает катион K^+ , чем анион A^- . Тогда определенная часть катионов K^+ выйдет из раствора и «осядет» на поверхности адсорбента. Адсорбент прочно свяжет (зафиксирует) эти катионы и они войдут в состав твердой фазы.

При обменной адсорбции поглощенная из раствора часть катионов K^+ была бы восполнена эквивалентным количеством других катионов K_1^+ , выделяемых в раствор самим адсорбентом (из своего состава), причем и в данном случае была бы соблюдена электронейтральность и раствора и поверхности адсорбента. Однако в том случае, когда такого обмена нет, электронейтральность нарушается. Катионы, поглощаемые из раствора и фиксируемые по поверхности адсорбента, сообщают этой поверхности положительный заряд. В прилегающей жидкости анионы, лишенные своих парных катионов («некомпенсированные» анионы), сообщают этой жидкости избыточный отрицательный заряд. При избирательной адсорбции анионов поверхность адсорбента заряжается отрицательно, а жидкость — положительно.

Ионы, как фиксируемые поверхностью адсорбента, так и противоположные им по знаку, получили название потенциалопределяющих. «Некомпенсированные» ионы, остающиеся в жидкой фазе и сообщающие ей заряд, противоположный поверхности адсорбента, называются противоионами.

В заключение в следующей схеме сопоставим основные типы адсорбции электролитов.



Явление адсорбции имеет исключительно большое значение для понимания свойств и поведения коллоидных систем. Образование этих систем, сам факт существования и разрушение их — все это теснейшим образом связано с процессами адсорбции.

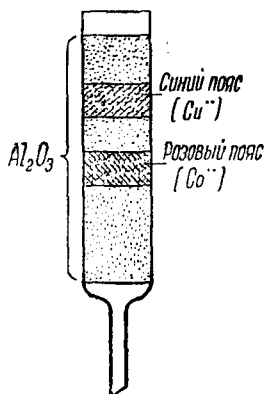


Рис. 70. Хроматограмма смеси катионов меди и кобальта.

Это и понятно. Адсорбция — явление поверхностное. Чем сильнее развита поверхность, тем большее значение приобретает адсорбция. В то же время именно в коллоидных системах поверхность раздела фаз достигает огромной величины.

§ 15. Понятие о хроматографическом методе. Явление адсорбции лежит в основе особого метода анализа сложных смесей, открытого русским ученым-ботаником М. С. Цветом (1903 г.) и названного им хроматографическим.

Сущность этого метода может быть иллюстрирована следующим примером. Если через стеклянную колонку, наполненную каким-нибудь адсорбентом, например Al_2O_3 , профильтровать, смесь солей кобальта и меди, то на Al_2O_3 по-

явятся два пояса, различно окрашенных (рис. 70). Верхний пояс будет иметь синий цвет (окраска гидратированных ионов Cu^{++}), а нижний — розовый (окраска гидратированных ионов Co^{++}). Такое раздельное появление поясов связано с неодинаковой адсорбируемостью катионов указанных металлов окисью алюминия.

М. С. Цвет при помощи открытого им метода доказал, в частности, неоднородность зеленого пигмента растений — хлорофилла.

Метод хроматографического анализа в настоящее время получил широкое распространение. Этот метод используется при анализе сложных смесей аминокислот, при исследовании вин, соков, настоек, пива, при выяснении степени чистоты реактивов. Метод используется также и при контроле некоторых производств. Например, методом хроматографии легко может быть обнаружена искусственная подкраска вина красителями. Далее тем же методом было обнаружено, что букет и вкус марочных вин в большой степени зависят от состава высших спиртов, образующихся при брожении сусла.

М. М. Дубинин применил методы хроматографии для исследования адсорбции смеси паров различных веществ (в частности, спирта и бензола углем). Таким путем он доказал возможность отделения спирта от толуола.

ЧАСТЬ II

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ПОНЯТИЕ О КОЛЛОИДАХ

§ 1. Дисперсные системы. Если одно тело раздроблено и более или менее равномерно распределено в сплошной массе другого, то мы получаем так называемую дисперсную систему. Слово «диспергирование» означает измельчение, раздробление. Измельченное вещество называют дисперсной фазой, а среду, в которой эта фаза распределена, — дисперсионной средой. Например, в такой системе, как мутная вода, дисперсной фазой являются взвешенные мельчайшие частички глины, а дисперсионной средой — вода.

В зависимости от размера частиц раздробленного вещества различают несколько типов дисперсных систем.

1. Грубо-дисперсные системы. Размер частиц колеблется в пределах 10^{-3} — 10^{-5} см. Сюда относятся суспензии и эмульсии. Суспензиями называют системы, состоящие из измельченного твердого тела в жидкости. Можно легко получить суспензию крахмала в воде, если немного муки разболтать в высоком цилиндре и дать ей отстояться. Получающаяся при этом мутная жидкость является суспензией крахмала в воде. Шоколад представляет собой тончайшую суспензию частичек какао в жировой массе.

Эмульсиями называют системы, в которых одна какая-нибудь жидкость диспергирована в другой (эти жидкости, естественно, не должны неограниченно растворяться одна в другой). Так, можно получить эмульсию масла, бензола, толуола в воде, но нельзя получить эмульсию спирта в воде или масла в спирте. К числу эмульсий жира в воде относится молоко. Мороженое, маргарин представляют собой пищевые эмульсии. Эмульсию касторового масла в воде применяют в медицине.

2. Коллоидно-дисперсные системы. Размер частиц лежит в пределах 10^{-5} — 10^{-7} см. Такие частицы не оседают под действием силы тяжести, проходят через поры бумажного фильтра, но задерживаются порами растительных или животных мембран, например перепонкой из бычьего пузыря.

3. Молекулярно-дисперсные системы. Размер частиц имеет порядок 10^{-8} см. Сюда относятся истинные рас-

творы низкомолекулярных неэлектролитов (растворы сахара, спирта, ацетона, мочевины и тому подобных веществ в воде). Растворенное вещество распадается на отдельные молекулы, участвующие самостоятельно в универсальном тепловом движении.

Иногда 2—3 молекулы объединяются (ассоциируются) в подвижные комплексы (ассоциаты), образующиеся и вновь распадающиеся в тепловом движении.

4. Ионно-дисперсные системы. Сюда относятся разбавленные растворы сильных электролитов. Размер частиц также имеет порядок 10^{-8} см. Растворенное вещество находится в виде отдельных гидратированных ионов. Например, разбавленный раствор NaCl содержит свободные электрически заряженные частицы — ионы Na^+ и Cl^- .

В большинстве же случаев растворы электролитов обычно применяемых концентраций содержат и молекулы и ионы (в некоторых равновесных количествах).

Суспензии, эмульсии и типичные коллоидные растворы являются системами гетерогенными, состоящими по крайней мере из двух фаз. В отличие от них истинные растворы (молекулярно-ионно-дисперсные) являются системами гомогенными, состоящими из одной фазы.

Непременным условием образования коллоидных растворов является неспособность данного вещества образовывать с дисперсной средой истинных (молекулярно-дисперсных) растворов. Так, можно приготовить в воде коллоидные растворы серебра, золота, серы, AgCl , BaSO_4 , As_2S_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и тому подобных, практически не растворимых в воде веществ.

Микрогетерогенность — наличие в системе по крайней мере двух фаз с сильно развитой поверхностью раздела между этими фазами — является принципиальной отличительной чертой коллоидных растворов от истинных. Однако этим, как оказывается, далеко не исчерпывается различие между указанными типами дисперсных систем: коллоидный раствор, кроме двух компонентов, обычных для всех растворов (раздробленное тело и дисперсионная среда), должен содержать еще некоторый третий компонент, сообщающий устойчивость коллоидно-дисперсной системе и называемый стабилизатором.

Получить коллоидный раствор из вещества, не растворимого в данной жидкости, без участия стабилизатора не удастся. В качестве стабилизаторов могут служить различные вещества, но отвечающие таким обязательным условиям: они должны быть истинно растворимыми в данной жидкости и адсорбироваться дисперсной фазой.

Стабилизатор служит связующим звеном между истинно нерастворимой дисперсной фазой и дисперсионной средой (жидкостью).

Сравнительно большой размер коллоидных частиц обусловлен тем, что каждая из них состоит из сотен или тысяч атомов (коллоидные частицы серебра, золота, серы) или молекул (коллоидные частицы As_2S_3 , $AgCl$, $BaSO_4$ и тому подобных веществ). Иногда коллоидные частицы могут образовываться путем сцепления (агрегирования) и более крупных молекул (например, молекул мыла).

Истинные растворы высокомолекулярных веществ (например, растворы некоторых белков в воде) образуют отдельный самостоятельный тип дисперсных систем; они проявляют некоторые свойства коллоидных систем, что связано с размером частиц растворенного вещества. Об этих системах подробнее будет сказано в главе XV.

Коллоидные растворы называют также з о л я м и (от латинского *solutio* — раствор). Различают гидрозолы (дисперсионная среда — вода) (*hydrog* — вода), алкозоли (*alcohol* — спирт), бензолы, глицерозолы и т. д.

Если то или иное вещество тонко раздроблено и взвешено в воздухе (или каком-нибудь ином газе), то такие системы называют аэрозольями (от латинского *aër* — *аэр* — воздух). К аэрозольям относятся туман, дым, взвешенная в воздухе тончайшая пыль и т. п.

Коллоидными системами являются также студнеобразные массы (например, студень кремниевой кислоты, кисель, желе и др.). Такие системы называют г е л я м и (от латинского *gelatus* — замерзший). Могут быть гидрогели, алкогели, бензогели и т. д.

Гетерогенность коллоидных систем, степень дисперсности коллоидной фазы, особый характер взаимодействия частиц с дисперсионной средой, наличие стабилизатора — все это сообщает коллоидным растворам некоторые особенности по сравнению с истинными. Так, коллоидные системы с течением времени самопроизвольно изменяются, степень дисперсности их понижается (частицы укрупняются). При известных условиях дисперсная фаза может вовсе выпасть в осадок. В отличие от реакций, протекающих в истинных растворах, для реакций в коллоидных системах нельзя установить определенных (стехиометрических) весовых отношений. Весьма малое количество электролита может вызвать осаждение больших масс коллоидно-дисперсного вещества и т. д. Коллоидные растворы отличаются рядом оптических, электрических и других свойств.

Наука о коллоидах в настоящее время составляет обширный отдел химии — коллоидную химию. Коллоидное состояние вещества является одним из самых распространенных в природе. Важнейшие составные части тела животных (белки, кровь, лимфа и т. п.), растений (белки, углеводы, пектины, слизи) находятся в коллоидном состоянии. Коллоиды почвы играют чрезвычайно большую роль в ее плодородии, что доказано работа-

ми русских ученых Вильямса, Гедройца и др. Различные коллоиды играют важную роль во многих производствах (каучук, клей, кожа, кино-фотопромышленность и т. д.).

Роль коллоидов в пищевой промышленности исключительно велика, так как эта промышленность в основном перерабатывает коллоидное сырье (белковые вещества, крахмал, пектины, а также такие сложные коллоидные объекты, как мука, желеобразные вещества, мясо, солод и т. п.). Знание свойств и особенностей коллоидных систем совершенно необходимо для правильного проведения технологического процесса.

§ 2. Удельная поверхность дисперсной фазы. Мы уже отмечали (стр. 260), что коллоидные системы относятся к числу микрорегетерогенных. Для таких систем суммарная поверхность раздела между составляющими ее фазами имеет огромное значение.

Для характеристики величины поверхности раздела фаз вводится понятие удельной поверхности, обозначаемой через S_0 . Под удельной поверхностью подразумевают суммарную поверхность всех частиц, сплошной объем которых вместе составляет 1 см³. Другими словами

$$S_0 = \frac{S}{v} = \frac{\text{Суммарная поверхность дисперсных частиц}}{\text{Суммарный объем тех же частиц}}. \quad (14-1)$$

Из соотношения (14-1) вытекает, что

$$S = S_0 \cdot v, \quad (14-2)$$

т. е. суммарная поверхность всех частиц дисперсной фазы равна произведению из удельной поверхности на объем вещества, подвергнутого дроблению (диспергированию).

В табл. 43 для иллюстрации приводится изменение суммарной поверхности по мере дробления вещества.

Дробление ниже 10⁻⁷ см приводит к образованию частиц молекулярной и ионной степени дисперсности (размер частиц около 10⁻⁸ см), что связано с исчезновением физической поверхности раздела фаз (истинные растворы — системы однофазные).

Коллоидная степень дисперсности, лежащая в пределах частиц размером от 10⁻⁵ до 10⁻⁷ см, характеризуется максимально развитой поверхностью раздела фаз. Из табл. 43 видно, что если 1 см³ какого-нибудь вещества измельчить до частиц размером 10⁻⁷ см, то это вещество в золе представит собой отдельную фазу, обладающую суммарной поверхностью раздела около 6000 м². Такая огромная величина удельной поверхности ведет к резкому усилению в коллоидных системах некоторых свойств, характерных для поверхностных (пограничных) слоев.

§ 3. Пограничная (межфазная) энергия. Молекулы, атомы и ионы, расположенные по поверхности коллоидных частиц, по своим энергетическим свойствам не тождественны таким же молекулам, атомам или ионам, находящимся внутри дисперсной

Изменение суммарной поверхности дисперсной фазы, получаемой при последовательном дроблении 1 см^3 тела

Длина ребра кубика	Число кубиков, получаемых при дроблении	Суммарная поверхность S_0 в см^2
$10^0 \text{ см} = 1 \text{ см}$	1	$6 \cdot 10^0$
$10^{-1} \text{ см} = 1 \text{ мм}$	10^3	$6 \cdot 10^1$
$10^{-2} \text{ см} = 100 \text{ мк}$	10^6	$6 \cdot 10^2$
$10^{-3} \text{ см} = 10 \text{ мк}$	10^9	$6 \cdot 10^3$
$10^{-4} \text{ см} = 1 \text{ мк}$	10^{12}	$6 \cdot 10^4$
$10^{-5} \text{ см} = 100 \text{ нм}$	10^{15}	$6 \cdot 10^5$
$10^{-6} \text{ см} = 10 \text{ нм}$	10^{18}	$6 \cdot 10^6$
$10^{-7} \text{ см} = 1 \text{ нм}$	10^{21}	$6 \cdot 10^7$

фазы: поверхностно расположенные частицы обладают некоторым запасом свободной энергии, называемой поверхностной энергией.

Эту энергию мы можем охарактеризовать, как работу, которую необходимо затратить против молекулярных сил для образования новой свободной поверхности. Изотермическая работа, необходимая для образования новой поверхности, равна

$$W = \sigma \cdot S,$$

где W — избыточная (свободная) энергия поверхностного слоя на площади S по сравнению с энергией такого же слоя внутри дисперсной фазы. В этом случае σ представляет собой свободную энергию единицы поверхности и может быть названа удельной поверхностной энергией.

Суммарная величина поверхностной энергии W при коллоидной степени дисперсности может достигать значительной величины, что видно из следующего примера.

Представим себе «каплю» ртути шарообразной формы с радиусом $r=1 \text{ см}$. Поверхность такого шара по формуле $4\pi r^2$ равна $12,56 \text{ см}^2$. Для ртути (на границе с собственным паром) $\sigma=480 \text{ эрг/см}^2=1,15 \cdot 10^{-5} \text{ кал/см}^2$. Свободная энергия поверхности взятой «капли» ртути по формуле $W=\sigma S$ была бы равна

$$W = 480 \cdot 12,56 \approx 6000 \text{ эрг.}$$

$$W = 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot 12,56 \approx 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ кал.}$$

Мы видим, что эта величина в общем очень небольшая. Если же возьмем массу ртути раздробить на капельки коллоидной степени дисперсности, например, с $r_1=1 \text{ мк}=10^{-7} \text{ см}$, то получим 10^{21} таких капелек с об-

щей поверхностью их в $12,56 \cdot 10^7 \text{ см}^2$. Свободная энергия указанной поверхности уже равна

$$W_1 = 480 \cdot 12,56 \cdot 10^7 \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ эрг} = 6 \text{ кдж.}$$

$$W_1 = 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot 12,56 \cdot 10^7 \approx 1400 \text{ кал} = 1,4 \text{ ккал.}$$

Это — уже значительная величина.

Величины, приведенные в примере, взяты для ртути на границе с ее собственным паром (в вакууме). В коллоидных же системах мы всегда имеем минимум две различные соприкасающиеся между собой фазы: коллоидно-дисперсная фаза и дисперсионная среда. Поверхностная энергия коллоидных частиц при этом в большой степени зависит от того, с каким веществом они граничат. Например, поверхностная энергия ртути на границе с бензолом равна 362 эрг/см^2 , т. е. значительно меньше, чем на границе ртуть — пар Hg (480 эрг/см^2). В связи с этим в отношении гетерогенных коллоидных систем в дальнейшем будем говорить о пограничной (межфазной) энергии, подразумевая под ней свободную энергию поверхности раздела фаз коллоидное вещество — дисперсионная среда. Удельную свободную энергию на границе двух фаз (фаза 1 — фаза 2) будем обозначать через σ_{12} , причем под фазой 1 всегда будем подразумевать дисперсную фазу, а под фазой 2 — дисперсионную среду (жидкую или газообразную). Тогда W_{12} будет обозначать собой свободную межфазную энергию. Она равна

$$W_{12} = \sigma_{12} \cdot S_{12},$$

где S_{12} — поверхность раздела фаз¹.

Согласно второму началу термодинамики система тел будет находиться в устойчивом равновесии в том случае, когда ее свободная энергия имеет наименьшую из всех возможных при данных условиях величин (принцип минимума свободной энергии, стр. 90). Наличие в коллоидных системах большой пограничной свободной энергии W_{12} , связанной с сильно развитой поверхностью раздела фаз S_{12} , создает малоустойчивость этих систем. Согласно указанному принципу свободная энергия W_{12} в коллоидных системах также стремится к минимуму. Выражение $W_{12} = \sigma_{12} \cdot S_{12}$ показывает, что уменьшение W_{12} может идти двумя путями: а) за счет уменьшения суммарной поверхности дисперсных частиц S , б) за счет понижения свободной пограничной (межфазной) энергии σ_{12} . В коллоидных системах возможны оба пути.

а) Уменьшение поверхности S . Наличие в коллоидных системах большой межфазной поверхности и значительной пограничной энергии создает неустойчивость этих систем, веду-

¹ Обозначение σ_{12} читается так: «сигма один-два». Аналогично читаются и обозначения W_{12} и S_{12} .

щую к изменению степени дисперсности. В коллоидных системах всегда имеется тенденция к уменьшению суммарной поверхности раздела S_{12} , которое может идти путем самоукрупнения частиц: мелкие частицы соединяются в более крупные; общее количество частиц сокращается и S уменьшается. Подобный процесс в действительности легко возникает в коллоидных системах; он носит название коагуляции. Сущность процесса коагуляции и условия ее протекания будут подробно рассмотрены далее.

б) Понижение пограничной энергии σ_{12} . Уменьшение избытка свободной межфазной энергии протекает путем концентрирования по поверхности коллоидных частиц посторонних молекул из дисперсионной среды. Это явление относится к области адсорбции.

§ 4. Коллоиды и кристаллоиды. Английский химик Томас Грэм в 60-х годах прошлого столетия проводил исследования в области диффузии растворов различных веществ через полупроницаемую перепонку (диафрагму). Для этих целей он пользовался прибором, представленным на рис. 71 и называемым диализатором. Раствор испытуемого вещества наливали во внутренний сосуд и затем через определенные промежутки времени анализировали внешнюю жидкость. Грэм обнаружил, что частицы таких веществ, как неорганические соли, глюкоза, сахар и т. д., в большей или меньшей степени проникали через диафрагму. Эти вещества в твердом состоянии большей частью представляют собой кристаллические образования. Грэм объединил их в группу, названную кристаллоидами. К их числу затем стали относить и такие вещества, как спирты, ацетон и другие, именно вследствие способности их частиц в процессе диализа проникать через перепонку прибора.

Иная картина обнаружилась при испытании на диализаторе растворов таких веществ, как белки (в частности, желатин, белковый клей), декстрины и ряда других веществ, характеризующихся высоким молекулярным весом (порядка 10 000 и выше). Молекулы этих веществ не проникали через диафрагму, сколь долго не продолжался процесс диализа (растворенные вещества нельзя было обнаружить во внешней жидкости). В связи с тем, что эти вещества в твердом состоянии имели вид клея, Грэм выделил их в особую группу, назвав коллоидами (от греческого *kolla*—клей). Отсюда и получила свое название коллоидная химия.

Впоследствии оказалось, что в отношении многих веществ под-разделение на коллоиды и неколлоиды (кристаллоиды) условно. Так, одно и то же вещество в зависимости от условий может проявлять свойство то коллоида, то кристаллоида. Например, типичный кристаллоид — хлористый натрий — в бензоле может образовывать коллоидный раствор. С водой тот же хлористый натрий образует истинный раствор: при растворении NaCl распадается

на ионы, свободно диффундирующие через полупроницаемую перепонку диализатора.

Раствор мыла в воде обладает свойствами коллоидного раствора, а раствор того же мыла в спирте по свойствам отвечает истинным растворам (в этом случае мыло играет роль кристаллоида). Русский ученый П. П. Веймарн на многочисленных объектах доказал, что и сами коллоидные частицы в большинстве случаев имеют кристаллическое или приближающееся к нему строение, на что обращал внимание еще в 1869 г. Борщев. В связи с этим теперь говорят не о коллоидных и кристаллоидных веществах, а о коллоидном или кристаллоидном состояниях вещества.

§ 5. Получение коллоидных растворов. Типичные коллоидные системы образуются из веществ, истинно не растворимых в данной жидкости. Эти вещества существуют в золях в виде частиц коллоидной степени дисперсности. Каждая такая частица по отдельности состоит из сотен или тысяч молекул или атомов диспергируемого вещества.

Способы получения коллоидных растворов в основном подразделяют на дисперсионные и конденсационные.

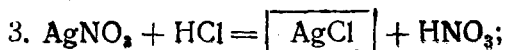
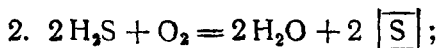
К числу дисперсионных принадлежат методы, основанные на дроблении (диспергировании) исходного вещества, например на коллоидной мельнице.

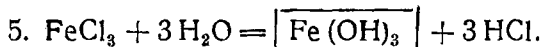
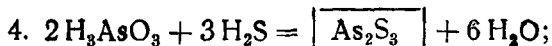
Характерная особенность конденсационных методов состоит в том, что коллоидная степень дисперсности достигается здесь соединением (агрегированием) более мелких частиц. Например, если в воде получить электрическую дугу Петрова с применением металлических электродов (серебряных, золотых и т. д.), то металл под влиянием высокой температуры дуги испаряется. Затем пары, охлаждаясь водой, образуют коллоидные частицы металла. Таким путем получают гидрозоль многих металлов (Ag, Au, Pt, Fe и др.).

Химические методы получения коллоидных систем относятся к числу конденсационных.

Известно много химических реакций, продукты которых выделяются в коллоидной степени дисперсности (они истинно нерастворимы в данном растворителе). Это часто наблюдается в области аналитической химии (образование AgCl , BaSO_4 и др.).

Примеры химических реакций, приводящих к образованию коллоидных систем (формулы веществ, получающихся в виде частиц коллоидной степени дисперсности, помещены в рамку).





Последняя реакция относится к гидролитическим и протекает при нагревании.

Эмульсии многих веществ могут быть получены путем замены растворителя. Например, если в воду вливать спиртовой раствор канифоли, то первоначально прозрачная жидкость мутнеет. Аналогичная картина наблюдается при сильном разбавлении одеколона водой. На практике эмульсии большей частью получают путем механического дробления (диспергирования) одной жидкости в другой (например, масла в воде) с применением соответствующих стабилизаторов.

§ 6. Очистка коллоидных растворов. Полученные тем или иным путем коллоидные растворы (золи) в большей или меньшей степени содержат посторонние электролиты, которые своим присутствием мешают изучению свойств зольей.

Очистка коллоидных растворов основана на применении полупроницаемых перегородок, через которые свободно проходят ионы и молекулы низкомолекулярных веществ, но не проходят коллоидные частицы, имеющие во много раз больший размер. Процесс очистки зольей от примесей называется диализом. Представленный на рис. 71 диализатор является простейшим прибором.

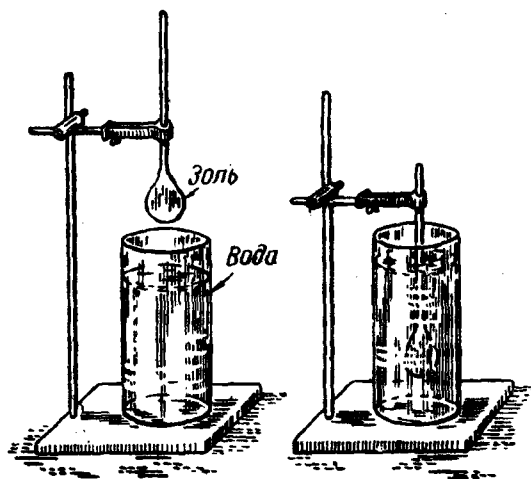


Рис. 71. Диализ в мешочках из коллодия.

ром, применяемым для очистки коллоидных растворов. В качестве полупроницаемых перегородок А. В. Думанский предложил применять мешочки из коллодия¹.

¹ Коллодий — нитроклетчатка, растворенная в смеси спирта и эфира.

В мешочек наливают золь, затем его погружают в дистиллированную воду, которую время от времени заменяют свежей. Процесс ведут до тех пор, пока при помощи качественной пробы не будет доказано отсутствие отмываемого электролита во внешней жидкости.

Процесс диализа при проведении его указанным образом длителен. В связи с этим в настоящее время предложен ряд других конструкций диализаторов.

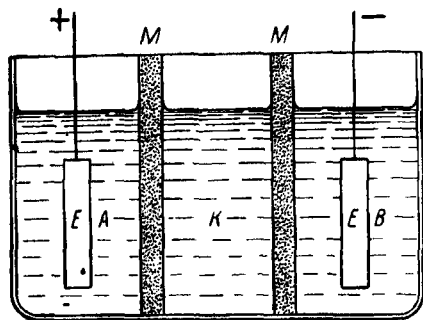


Рис. 72. Схема электродиализатора.

на рис. 72. На рисунке *ММ*—диафрагмы, *К*—золь, *Е*—электроды, *А* и *В*—«загрязняющие» ионы. Под влиянием разности потенциалов, налагаемых на электроды, «загрязняющие» ионы быстро диффундируют через полупроницаемые диафрагмы, и золь очищается в течение нескольких часов (процесс диализа без наложения внешней разности потенциалов протекает в течение многих суток).

Электродиализ нашел большое применение в лабораторной практике и промышленности. Так, этим методом пользуются для очистки пищевого желатина, клея, веществ, применяемых для дубления кожи, и т. д. Электродиализ используется также для обессоливания воды.

Так, использование проточной воды уже заметно сокращает продолжительность диализа. Для увеличения поверхности диффузии применяют складчатые мембраны. Большое увеличение скорости диффузии «загрязняющих» ионов достигается при применении электродиализаторов. Схематически один из диализаторов подобного типа представлен

ОПТИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Эффект Тиндаля. Если коллоидный раствор рассматривать в проходящем свете, то он будет казаться совершенно прозрачным, однородным и ничем по виду не отличающимся от растворов кристаллоидов. Иная картина получается, если золь рассматривать таким образом, чтобы луч зрения был, например, перпендикулярен направлению освещающего луча. В этом случае между коллоидными и истинными растворами замечается большая разница. Золи в отраженном свете уже не кажутся совершенно прозрачными, а проявляют свойства более или менее мутных сред. Явление становится особенно заметным, если в темноте направить пучок яркого света (через линзу) на золь, налитый в плоскопараллельный сосуд: луч света оставляет на своем пути светлую полосу (рис. 73).

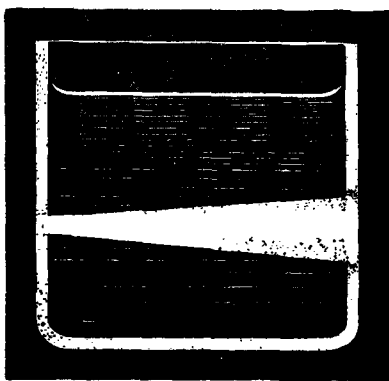


Рис. 73. Конус Тиндаля.

Впервые это явление описал Фарадей, который пользовался им для обнаружения гетерогенности золей золота. По имени Тиндаля, подробно изучившего указанное явление, светящийся в жидкости конус называют конусом Тиндаля, а само явление — эффектом Тиндаля.

Эффект Тиндаля аналогичен (но не тождествен) хорошо известному всем явлению, когда в комнате в пучке солнечного луча хорошо видны сверкающие частички пыли, вне луча невидимые. Подобное же явление мы наблюдаем в кинотеатре, а также при освещении туманного воздуха фарами автомобилей, прожекторами и т. д.

Явление Тиндаля находится в связи с размерами коллоидных частиц и длиной волны освещающего луча. Частицы, более крупные, чем волны света, отражают его. Это имеет место в приведенном выше примере свечения пылинок в солнечном луче. С явлениями отражения мы встречаемся и при освещении суспензий, которые не дают настоящего явления Тиндаля. Чем мельче частица, тем сложнее она отражает свет и тем в большей степени сказывается явление дифракции света, т. е. отклонение луча его от прямой линии. Частицы, меньшие половины длины световой волны, уже не отражают свет, а рассеивают его во все стороны (рис. 74).

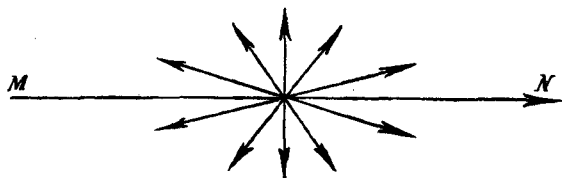


Рис. 74. Схема рассеивания света частицей, меньшей световой полуволны:

MN —направление освещающего луча.

Явление рассеивания света мельчайшими частицами называется опалесценцией. Это явление и лежит в основе эффекта Тиндаля. Коллоидные частицы имеют размеры значительно меньшие, чем длина волны света: диаметр коллоидных частиц колеблется в пределах $0,1—0,001\ \mu$, а длина волн видимой части спектра лежит в границах $0,76—0,38\ \mu$. Поэтому каждая коллоидная частица, попадая в поле световой волны, начинает рассеивать свет, причем она сама как бы становится источником света. Этот рассеянный свет и виден в конусе Тиндаля, когда луч зрения направлен над углом к освещающему лучу.

Согласно исследованиям Релея яркость опалесценции обратно пропорциональна четвертой степени длины волны освещающего луча, поступающего в золь (закон Релея). Следовательно, с уменьшением длины волны падающего света относительная интенсивность рассеянного света будет быстро возрастать. Поэтому при освещении золя белым (смешанным) светом, содержащим световые волны различной длины¹, красные или желтые лучи будут рассеиваться слабее голубых и фиолетовых. Отсюда и получается, что при освещении золь белым светом конус Тиндаля светится голубоватым цветом — в нем голубая опалесценция преобладает над опалесценцией других цветов. Этим объясняет-

¹ Длина волн видимой части спектра лежит в следующих пределах (в микронах): красные $0,76—0,62$; оранжевые $0,62—0,59$; желтые $0,59—0,56$; зеленые $0,56—0,51$; голубые $0,51—0,48$; синие $0,48—0,45$; фиолетовые $0,45—0,38$. Таким образом, как уже отмечалось, длина волн видимой части спектра лежит в пределах $0,76—0,38\ \mu$.

ся, почему золи серы, мастики и другие в отраженном свете кажутся голубоватыми. Аналогично объясняют синеватый цвет разведенного молока, а также происхождение синеватой окраски освещенного конуса в кинотеатре, цвет луча автомобильных фар и прожекторов, пронизывающих туманный воздух и т. д. (в последних примерах голубоватый цвет является следствием рассеивающего действия мельчайших частичек пыли, капелек воды и других веществ, присутствующих в воздухе в состоянии тончайшего измельчения).

Явлением светорассеяния Релей объяснял голубой цвет неба, а Раман — цвет морской воды.

Одно время предполагали, что голубая окраска неба является результатом рассеивающего действия взвешенных в воздухе пылинок, мельчайших капелек воды и тому подобных высокодисперсных частиц. В настоящее время доказано, что рассеивать свет может и совершенно чистый воздух. Это объясняется следующим образом. В атмосфере вследствие хаотичности кинетического движения молекул воздуха случайно на короткое время могут возникать ничтожно малые участки, отличающиеся от соседних своей плотностью. Подобные самопроизвольно возникающие местные (микрообъемные) отклонения физических свойств в однородной среде от среднего значения получили название флюктуаций (в рассматриваемом случае флюктуаций плотности).

Благодаря флюктуациям плотности возникает разность показателей преломления между отдельными участками атмосферы. Вследствие этого солнечный луч, проходящий через воздух, рассеивается так, как если бы он проходил через гетерогенную систему. При рассматривании воздуха в боковом освещении видим те лучи, которые рассеиваются более других, т. е. голубые и синие. Отсюда и происходит голубой цвет небесного свода.

Флюктуациями концентрации, вероятно, может быть объяснено светорассеяние, наблюдающееся у многих истинных растворов кристаллоидов¹.

Область применения закона Релея простирается от зольей с частицами в 100 $m\mu$ до единиц миллимикрона. По мере дальнейшего уменьшения размера частиц опалесценция быстро ослабевает, пока не сделается практически незаметной у истинных растворов.

§ 2. Ультрамикроскопия. Если рассматривать золь даже в самый сильный микроскоп, то отдельные коллоидные частицы все же не будут видимы. Это связано с тем, что предметы в микроскопе рассматриваются в проходящем свете (предмет помещается между источником света и глазом наблюдателя). Ход лучей в микроскопе схематически представлен на рис. 75, А. Если частицы очень малы, то они не в состоянии задерживать проходящий луч: световые волны огибают их (явление дифракции). Поэтому частицы, по размеру меньшие половины длины световой волны ($2\tau < \frac{1}{2} \lambda$), в обычный микроскоп невидимы.

В связи с указанным сконструированы приборы, называемые ультрамикроскопами и позволяющие констатировать наличие коллоидных частиц в золе. В этих установках освещаю-

¹ Флюктуациям подвержены также напряжение, сила тока, радиоактивный распад и т. д.

щий луч и луч зрения взаимно-перпендикулярны (рис. 75, В), причем свет от осветителя не попадает в поле зрения микроскопа (поэтому в микроскопе видно темное поле). Иное получается, если на горизонтально направленном пути света встретятся коллоидные частицы: они рассеивают свет во всех направлениях и сами становятся источником света (рис. 75, С). В этом случае

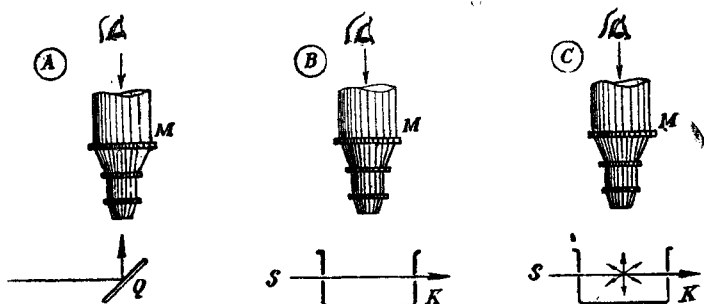


Рис. 75. Ход лучей в микроскопе и ультрамикроскопе:
А—в обыкновенном микроскопе; В—в ультрамикроскопе в отсутствии коллоидной частицы и С—в присутствии частицы, рассеивающей свет; М—микроскоп; S—направление освещающего луча; Q—зеркальце; К—стеклянная кювета.

в микроскопе на темном фоне появятся светящиеся точки. Таким образом, мы получаем возможность под микроскопом наблюдать явление рассеивания света, даваемое каждой коллоидной частицей в отдельности.

На рис. 76 представлен общий вид ультрамикроскопа. На оптической скамье длиной 1 м установлены: S — дуговая лампа (осветитель), f и h — линзы, m — подвижной окуляр, концентрирующий свет, поступающий в сосудик (кювету) А, в котором содержится золь, g —щель (приспособление, позволяющее освещать в кювете строго определенный объем золя), l — воронка кюветы, М — микроскоп, К — стакан, А — кювета, содержащая золь. Кювета отдельно представлена на рис. 77. Она снабжена двумя кварцевыми окошечками: через боковое проникает пучок света от осветителя, а через верхнее — золь рассматривается в микроскоп. Кювета помещается под объективом микроскопа. Если в кювете будет находиться вода или вообще какая-либо оптически пустая жидкость¹, то освещающий луч не попадет в тубус микроскопа — поле в нем будет темным. При помещении в кювету золя, благодаря опалесценции, свет, рассеиваемый коллоидными частицами, будет виден в поле зрения микроскопа (рис. 76, III).

¹ Оптически пустыми называют жидкости, не проявляющие заметной опалесценции. Получить совершенно оптически пустую жидкость крайне трудно. Это связано с трудностями приготовления достаточно чистых жидкостей вообще (малейшие примеси способствуют появлению опалесценции).

Следует учитывать, что в ультрамикроскоп мы видим только свет, рассеиваемый коллоидной частицей, но не самую частицу.

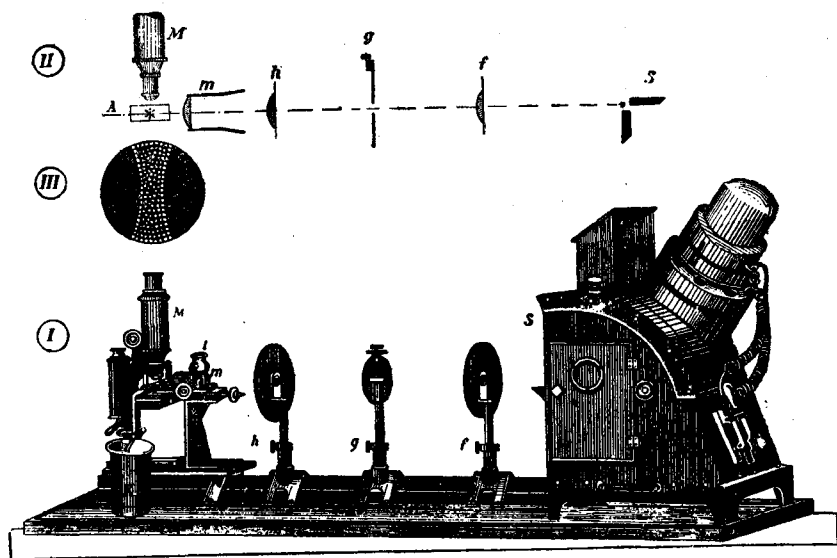


Рис. 76. Щелевой ультрамикроскоп:

I—общий вид; II—схема установки; III—ультрамикроскопическая картина золя.

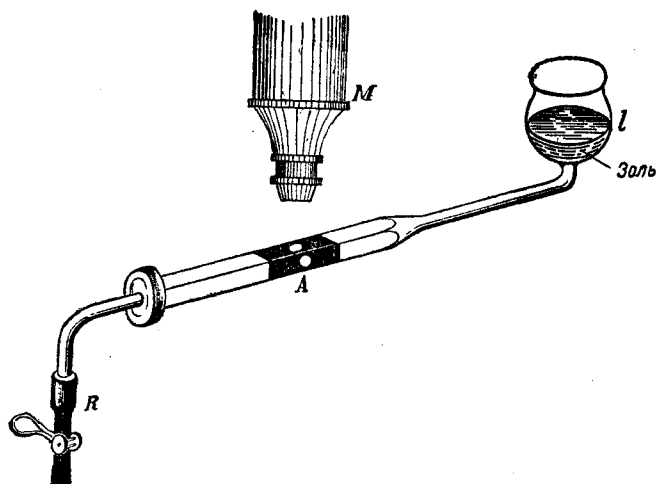


Рис. 77. Кювета для ультрамикроскопа:

M—микроскоп; l—воронка; A—кварцевые окошечки; R—сливная трубочка.

Поэтому цвет, форма и величина световых изображений не могут давать непосредственного представления об истинных форме,

цвете и размере самих частиц¹. Ультрамикроскоп позволяет лишь непосредственно констатировать наличие в золе коллоидных частиц и определять их число. Несмотря на это ограничение, ультрамикроскопия является очень важным методом исследования коллоидных систем.

Чем меньше частица, тем менее интенсивен рассеиваемый ею свет (согласно закону Релея), тем труднее будет констатировать

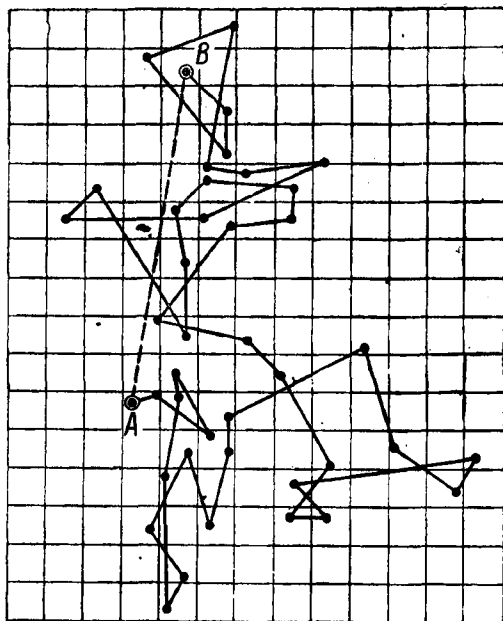


Рис. 78. Схема броуновского движения.

ее присутствие при помощи ультрамикроскопа. Благодаря сильному освещению и некоторым усовершенствованиям в конструкциях современных ультрамикроскопов удается констатировать присутствие в золе частиц диаметром до 2 μ . Это — предел видимости в ультрамикроскоп. Он лежит далеко за пределами видимости в лучшие обычные микроскопы ($0,2 \mu = 200 \mu$).

Явление Тиндаля и ультрамикроскопия дают нам бесспорные доказательства того, что коллоидные растворы представляют собой гетерогенные системы и содержат более крупные частицы, чем истин-

ные растворы. Учитывая размеры дисперсных частиц, мы можем коллоидные растворы характеризовать как микрогетерогенные или, точнее, как ультрамикрогетерогенные системы.

§ 3. Броуновское движение. Броун (1828), наблюдая в микроскоп взвешенную в воде цветочную пыльцу, обратил внимание на то, что частицы пыльцы находятся в непрерывном беспорядочном движении, перемещаясь в самых разнообразных направлениях (рис. 78)². Подвергнув исследованию тонкие (высокодисперсные) суспензии различных веществ (угля, янтаря, многих минералов и т. д.), Броун установил, что указанное явление не зависит от природы вещества и зависит лишь от размеров ча-

¹ Линейные размеры каждой светящейся точки во много раз превосходят размер самой частицы.

² На рисунке даны проекции на плоскость действительного смещения частиц в пространстве за некоторые равные промежутки времени.

стиц (чем меньше частица, тем интенсивнее совершаемое ею движение). Явление самопроизвольного беспорядочного перемещения малых частиц в дисперсионной среде получило название броуновского движения¹.

Броуновское движение при помощи ультрамикроскопа хорошо обнаруживается в аэрозолях, суспензиях, эмульсиях. Оно ясно видимо, если, например, воздух, содержащий во взвешенном состоянии мелкую пыль, наблюдать в отраженном свете. В этих условиях видно, что отдельные твердые частицы пыли совершают интенсивное броуновское движение.

Основными свойствами броуновского движения являются его постоянство и полная независимость как от времени наблюдения, так и от длительности существования системы (если, конечно, сама система не претерпевает каких-либо глубоких изменений). Изменение температуры изменяет лишь интенсивность броуновского движения, но не приостанавливает его.

Причина броуновского движения долгое время оставалась невыясненной.

В настоящее время окончательно установлено, что броуновское движение есть результат суммирования ударов о коллоидную частицу со стороны беспорядочно движущихся молекул дисперсионной среды. Если частица дисперсной фазы велика, то она каждое мгновение испытывает со всех сторон миллионы подобных ударов. Эти удары или взаимно уравниваются, или равнодействующая их настолько мала, что не в состоянии привести в движение частицу, обладающую большой массой (броуновское движение не может быть обнаружено на частицах, размер которых превышает 4μ). Чем меньше частица, тем неравномерность ударов молекул с разных сторон более вероятна. Если частица мала, то в каждый данный момент она может получить с одной какой-нибудь стороны более сильный суммарный толчок, чем с других сторон. Вследствие этого частица переместится в определенном направлении. Из-за полной беспорядочности теплового движения молекул дисперсионной среды равнодействующая их импульсов на коллоидную частицу за бесконечно малый промежуток времени будет хаотически изменяться по величине и направлению. Этим и объясняется беспорядочность броуновского движения. Чем меньше коллоидная частица, тем более интенсивное движение она совершает. Это связано с тем, что несоответствие в силе ударов с разных сторон для малых частиц выражено особенно резко.

Если частица дисперсной фазы удельно тяжелее дисперсионной среды, то эта частица с большей или меньшей скоростью бу-

¹ Удобными объектами для наблюдения броуновского движения в жидкостях являются слабый раствор кармина (красная краска) или же вода, слегка подбеленная молоком. Для наблюдений того же явления в газах можно воспользоваться воздухом, в котором находится табачный дым.

дет оседать на дно сосуда. Если же размеры частицы таковы, что на ход ее оседания заметным образом будет влиять и броуновское движение, то траектория оседания частицы становится сложной, как, например, представлено на рис. 79. Траектория всплывания удельно более легкой частицы будет иметь аналогичный характер (лишь в обратном направлении).

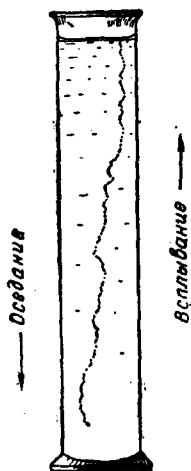


Рис. 79. Оседание (всплывание) малой частицы при наложении броуновского движения.

Для понимания сущности броуновского движения большое значение имеет явление флюктуаций (стр. 18). Так, с флюктуациями плотности в жидкой или газовой среде тесно связаны и флюктуации внутренних давлений на микроплощадку.

Согласно закону Паскаля на площадку S , находящуюся в покоящейся жидкости, со всех сторон будет действовать одинаковое гидростатическое давление, не зависящее от положения площадки в жидкости. Однако это положение будет верным лишь при достаточно больших размерах площадки. В этом случае суммарные молекулярные импульсы с противоположных сторон будут одинаковыми, взаимно компенсируясь (равнодействующая всех молекулярных импульсов равна нулю). По мере уменьшения размеров площадки S симметричность молекулярных импульсов с противоположных сторон вследствие флюктуаций плотности нарушается — появляется некоторая равнодействующая их. При очень малой величине S эта равнодействующая становится столь значительной, что в состоянии сдвинуть коллоидную частицу в определенном направлении. Ввиду беспорядочности кинетического движения молекул дисперсионной среды равнодействующая их импульсов будет хаотически меняться по величине и направлению миллионы раз в секунду, тем самым обуславливая беспорядочное броуновское

движение коллоидных частиц. Указанное движение, таким образом, непосредственно связано с флюктуациями давлений в жидкостях и газах.

§ 4. Электронный микроскоп. Поток электронов, летящих заданной скоростью, по представлениям волновой (квантовой) механики эквивалентен световой (электромагнитной) волне, длиной которой соответствует коротковолновому (рентгеновому) излучению. На этой основе развился новый отдел физики — электронная оптика. Электронооптические приборы находят все возрастающее применение в самых различных областях науки и техники (телевидение, автоматика и др.).

Успешная разработка проблем электронной оптики привела к созданию особого электронного микроскопа. Последний построен по той же схеме, как и оптический (световой), с той, однако, разницей, что роль излучения с очень малой длиной волны выполняют электроны, а роль стеклянных линз — соответственно подобранные электронные «линзы». В качестве последних служат соленоиды — спирали из большого количества витков проволоки, по которым течет ток. Они создают симметричное цилиндрическое магнитное поле, в котором движущиеся элект-

роны концентрируются в фокусе (подобно тому, как это наблюдается при действии собирающей стеклянной линзы на световой песток). Указанная возможность концентрировать электроны в фокусе с целью получения изображений и легла в основу современной электронной микроскопии.

На рис. 80 изображен электронный микроскоп и схема его устройства, а на рис. 81 дан общий вид всей установки.

Электронный пучок от источника (катода K)¹ через отверстие в аноде (анодную диафрагму A) попадает в магнитное поле катушки электромагнита S . Последняя конденсирует пучок электронов и направляет его на исследуемый объект (следовательно, катушка S аналогична по своему назначению стеклянному конденсору в обычном микроскопе). При этом плотные части объекта задерживают и рассеивают электроны, а менее плотные — пропускают их.

Электроны, прошедшие через объект B и рассеянные им, фокусируются магнитной «линзой» L_1 (служащей магнитным объективом) и дают увеличенное изображение B_1 предмета. Двигаясь дальше, поток электронов проходит третье магнитное поле катушки L_2 , в результате чего получается сильно увеличенное изображение предмета B_2 (следовательно, катушка L_2 выполняет роль окуляра оптического микроскопа).

Поток электронов не может непосредственно наблюдаться при помощи органов зрения. Поэтому изображение предмета B_2 воспринимают на флюоресцирующий экран P и рассматривают через зрительную трубу T . Если в качестве экрана взять фотопластину, то ударяющиеся об нее электроны вызывают почернение светочувствительного слоя. Таким путем получают электронные микрофотографии исследуемых объектов.

Присутствие воздуха в тубусе электронного микроскопа недопустимо, так как это помешало бы получению четких изображений. Воздух в данном случае действует подобно тому, как если бы на пути лучей обычного микроскопа поместили матовое стекло.

Это происходит потому, что молекулы воздуха (и вообще газов) сами по себе поглощают и рассеивают электроны. В связи с указанным электроны в микроскопе должны совершать весь свой путь в высоком вакууме (остаточное давление воздуха в тубусе электронного микроскопа не должно превышать 10⁻⁶ мм рт. ст.). Для получения вакуума тубус установки через расток N присоединяется к мощному вакуумному насосу.

Возможное увеличение, даваемое обычным микроскопом, возрастает с уменьшением длины волны света. Предел види-

¹ В качестве источника электронов служит накаливаемая вольфрамовая нить, служащая катодом установки.

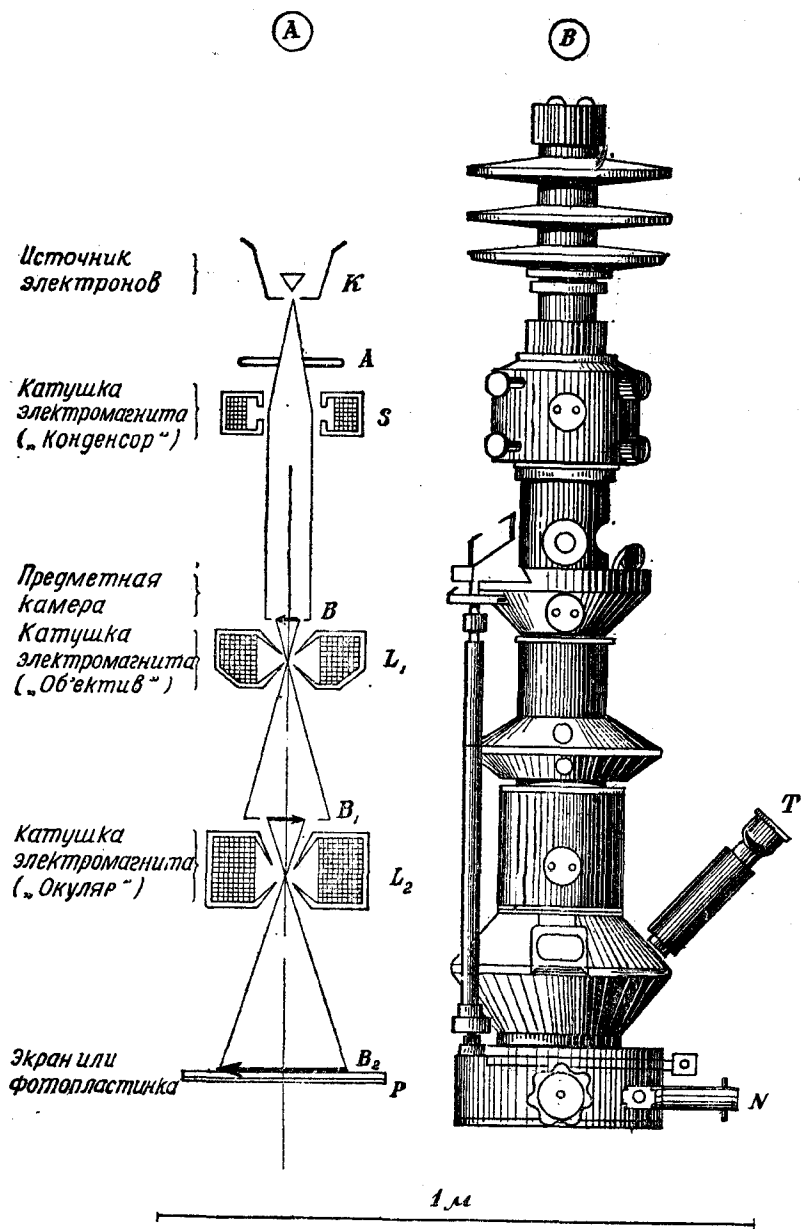


Рис. 80. Схема устройства электронного микроскопа.

мости определяется дифракцией последнего. Разрешающая способность¹ лучших «световых» микроскопов достигает $0,26 \mu$. При освещении самыми короткими лучами видимой части спектра (фиолетовыми) можно понизить указанную величину до $0,15 \mu$. Применение ультрафиолетового света с длиной волны $0,25 \mu$ позволило получать неясные изображения, на которых

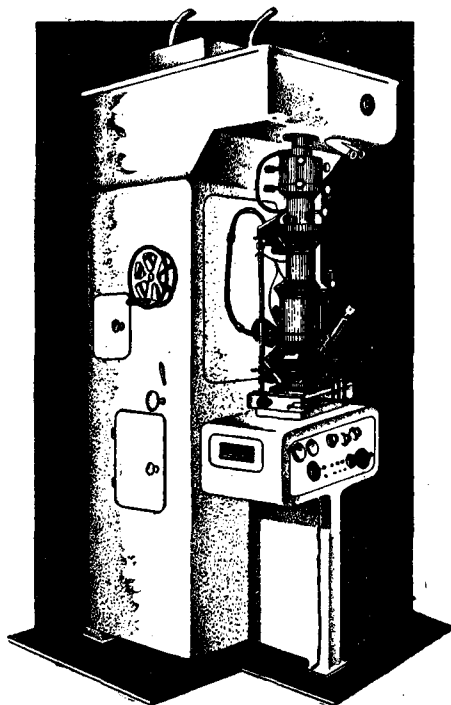


Рис. 81. Общий вид электронного микроскопа.

разрешающее расстояние было снижено до $0,075 \mu$. Это — предел возможностей оптического (светового) микроскопа.

Предел увеличения в электронном микроскопе также определяется дифракцией электронов. Этот предел зависит от длины волн, эквивалентных данному потоку электронов, который, в свою очередь, зависит от их скорости. Последняя определяется напряжением электрического поля между катодом и анодом установки. Обычно применяемая разность потенциалов равна 10^5 в. Такой высокий потенциал используют для получения

¹ Пределом разрешающей способности микроскопа называется наименьшее расстояние между двумя точками, изображение которых в микроскопе получается раздельно (точки еще не сливаются в одну).

достаточно большой скорости электронов (чем эта скорость выше, тем меньше длина электронной волны и тем выше разрешающая способность электронного микроскопа). Указанному напряжению 10^5 в соответствует длина волны $4 \cdot 10^{-6}$ м. Это в 100 000 раз меньше наиболее короткой волны видимой части спектра (для фиолетового света она равна $0,38 \mu$). Такая крайне малая величина длины волны, эквивалентная потоку электронов, обуславливает исключительно высокую разрешающую способность электронных микроскопов¹.

Увеличение, получаемое при помощи электронных микроскопов, уже в настоящее время достигает 500 000 (предел увеличения в лучших современных «световых» микроскопах лежит около 3000; обычно же работают с увеличением 1000). Электронный микроскоп позволяет производить ряд наблюдений, ранее недоступных, причем он дает действительное изображение, а не только дифракционную картину, как ультрамикроскоп.

При помощи электронного микроскопа можно непосредственно видеть частицы высокодисперсных зольей серебра, золота и других веществ. При увеличении в 360 000 раз становятся видимыми частицы диаметром в 3—4 *м*. При помощи электронных микрофотографий установлены размеры некоторых белковых веществ. Например, молекула белка гемоглобина оказалась частицей, имеющей диаметр 20 *м*. При исследовании зольей каучука наблюдались длинные нити с расположенными на них узелками. Длинные молекулы многих высокомолекулярных органических веществ образуют сильно разветвленные сетки со спутанными петлями. Это подтверждает теоретические выводы о нитеобразном строении молекул многих высокополимерных соединений.

Применение электронного микроскопа открывает новые возможности при изучении тончайших структур. Особенно много он может дать в области коллоидных систем. Это связано с тем, что разрешающая способность указанного прибора охватывает именно коллоидную степень дисперсности вещества.

В этой области уже проведены исследования в различных направлениях (В. А. Каргин, П. А. Ребиндер и др.).

У § 5. Осмотическое давление зольей. Вывод о том, что коллоидные растворы по своим кинетическим свойствам принципиально не отличаются от истинных растворов, позволяет применять к зольям формулу Вант-Гоффа

¹ Изменяя напряжение на электродах, изменяют скорость электронов. Это создает возможность регулировать разрешающую способность микроскопа в широких пределах. Кроме того, изменяя силу тока в соленоиде (катушках электромагнита), можно произвольно изменять фокусное расстояние этих «линз», что является огромным преимуществом электронных линз перед стеклянными. Это сильно расширяет область применения электронного микроскопа и дает возможность более точного фокусирования изображений, чем в обычном («световом») микроскопе.

$$\pi V = nRT,$$

где π — осмотическое давление золя, n — количество «молей» коллоидных частиц, заключающихся в V л золя¹.

Если золь содержит ν коллоидных частиц, а «моль» содержит N_0 таких же частиц, то количество «молей» будет равно

$$n = \frac{\nu}{N_0}.$$

Учитывая это, формулу Вант-Гоффа можно представить так:

$$\pi V = \frac{\nu}{N_0} \cdot RT,$$

откуда

$$\pi = \frac{\nu}{V} \cdot \frac{RT}{N_0}. \quad (15-1)$$

В последней формуле сомножитель $\frac{\nu}{V}$ выражает собой частичную концентрацию, т. е. количество коллоидных частиц в единице объема золя.

Пример. Коллоидный раствор сернистого мышьяка содержит 7,2 г As_2S_3 на 1 л золя. Средний диаметр частиц $D=20$ μ . Удельный вес As_2S_3 равен 2,8. Вычислить частичную концентрацию золя и его осмотическое давление.

Расчет для удобства будем вести в круглых числах. 7,2 г As_2S_3 занимают объем $7,2 : 2,8 \approx 2,5$ $см^3 = 2,5 \cdot 10^{21}$ μ^3 . Объем отдельной коллоидной частицы равен $4 \cdot 10^3$ μ^3 (вычислен по формуле $\pi D^3/6$, где $\pi=3,14$ и $D=20$ μ). Количество частиц в 1 л золя, т. е. частичная концентрация, равна

$$\nu = \frac{2,5 \cdot 10^{21}}{4 \cdot 10^3} \approx 6 \cdot 10^{17}$$

Осмотическое давление золя вычислим по формуле (15—1). Температуру возьмем 0°C, осмотическое давление π выразим в мм рт. ст., объем — в литрах. В этом случае $R=62,36$; $T=273^\circ K$; $V=1$; $N_0=6,023 \cdot 10^{23}$ и $\nu=6 \cdot 10^{17}$.

$$\pi = \frac{6 \cdot 10^{17} \cdot 62,36 \cdot 273}{1 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} \approx 0,017 \text{ мм рт. ст.}$$

Таким образом, осмотическое давление указанного в примере золя сернистого мышьяка равно 0,017 мм рт. ст.

Приведенный пример показывает, что осмотическое давление зольей выражается очень малыми величинами, трудно измеряемыми. Вот почему Грэм в свое время сделал неправильный вывод об отсутствии осмотического давления у коллоидных растворов.

Причина малых значений осмотического давления у зольей заключается в том, что коллоидные растворы при той же весе-

¹ Под «молем» коллоидных частиц подразумевается число Авогадро N_0 ($N_0=6,023 \cdot 10^{23}$).

вой концентрации характеризуются, сравнительно с истинными растворами, очень малой частицной концентрацией. В то же время, согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление раствора не зависит от размера частиц, а только от количества их:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2}, \quad (15-2)$$

где π_1 — осмотическое давление раствора, содержащего v_1 частиц, π_2 — осмотическое давление другого раствора, содержащего v_2 частиц в том же объеме раствора.

В качестве примера вычислим, какое осмотическое давление оказал бы раствор 7,2 г/л As_2S_3 , если бы это вещество образовывало с водой истинный раствор (т. е. молекулярно-дисперсную систему). Молекулярный вес As_2S_3 равен 246. Количество отдельных молекул As_2S_3 , заключающихся в 7,2 г этого вещества, равно

$$\gamma = \frac{7,2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{246} = 18 \cdot 10^{21}.$$

Обозначим то осмотическое давление, которое оказывал бы истинный раствор As_2S_3 через π_1 , а осмотическое давление данного золя сернистого мышьяка через π_2 . Согласно формуле (15—2).

$$\frac{\pi_1}{\pi_0} = \frac{18 \cdot 10^{21}}{6 \cdot 10^{17}} = 30\,000.$$

Следовательно, осмотическое давление золя сернистого мышьяка в 30 000 раз меньше, чем то давление, которое оказал бы истинный раствор As_2S_3 той же весовой концентрации. Это является результатом того, что каждая коллоидная частица сернистого мышьяка состоит приблизительно из 30 000 молекул As_2S_3 . Уменьшение общего количества частиц в дисперсной системе в 30 000 раз и приводит к уменьшению осмотического давления, во столько же раз.

Согласно закону Вант-Гоффа осмотическое давление молярного раствора неэлектролита равно 22,4 атм. Но моль, т. е. $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ коллоидных частиц As_2S_3 указанной в примере степени дисперсности, весит 7,2 т*. Приготовить золь сернистого мышьяка концентрации 7,2 т/л явно невозможно. Действительно возможные концентрации составляют лишь сотысячные и миллионные доли этой величины. В частности, золь As_2S_3 , приведенный в примере, 0,000001-молярен. Отсюда и проистекает очень малая величина осмотического давления такого золя.

Относительно малые частичные концентрации коллоидных растворов обуславливают собой малые значения не только осмотического давления зольей, но и ряда других свойств этих ра-

* $6 \cdot 10^{17}$ коллоидных частиц As_2S_3 весят 7,2 г
 $6,023 \cdot 10^{23}$ " " " " " "

$$x = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,2}{6 \cdot 10^{17}} \approx 7,2 \cdot 10^6 \text{ з} = 7,2 \text{ т.}$$

створов, зависящих от частичной концентрации дисперсных систем. Так, золи в особенности гидрофобных коллоидов характеризуются чрезвычайно малыми понижениями упругости пара, ничтожными, неуловимыми на опыте, смещениями температур замерзания и кипения и т. д. Например, понижение температуры замерзания золя золота концентрации 1 г/л при размере частиц 4 $m\mu$ равно всего 0,000004°.

§ 6. Диффузия в золях. Процесс диффузии является непосредственным результатом беспорядочного молекулярного движения в газах, жидкостях и твердых телах. Приложимость молекулярно-кинетических закономерностей к броуновскому движению говорит о том, что и в золях должно наблюдаться явление диффузии, приводящее к самопроизвольному выравниванию во времени концентрации коллоидно-дисперсной фазы во всем объеме золя. Однако Грэм не наблюдал этого явления. Оно было констатировано лишь после него с применением точных методов исследования, так как в коллоидных растворах диффузия протекает крайне медленно (табл. 44).

Т а б л и ц а 44

Коэффициенты диффузии

Наименование веществ	Коэффициент диффузии в см/сутки	Температура в °С
Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0,81	7,5
Свекловичный сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	0,51	9
Золь золота:		
частицы $r=1\ m\mu$	0,184	18
$r=10\ m\mu$	0,0184	18
$r=100\ m\mu$	0,00184	18

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул любого газа, жидкости или растворенного вещества при данной температуре — величина постоянная. Это заключение справедливо и для коллоидных растворов. Скорость же движения частиц при прочих равных условиях обратно пропорциональна корням квадратным из частичных весов. Так как масса коллоидной частицы в тысячи раз превосходит массу обычных молекул, то и скорость движения коллоидных частиц во много раз меньше, чем у молекул истинно растворенных веществ. В то же время скорость диффузии при прочих равных условиях пропорциональна средней скорости движения частиц. Таким образом, сравнительно малые скорости движения коллоидных частиц, вследствие крупного их размера и большой массы, и обуславливают малую скорость диффузии в золях: диффузия в золях про-

текает в сотни раз медленнее, чем в истинных растворах и в сотни тысяч раз медленнее, чем в газах¹.

Поместим в высокий цилиндр Q некоторое количество золя, а сверху — чистый растворитель (рис. 82). Тотчас же начнется диффузия, причем диффузионный поток будет направлен снизу вверх. Спустя некоторое время, в какой-то промежуточный момент протекания диффузии, в толще жидкости установится некоторое распределение количества коллоидных частиц: внизу

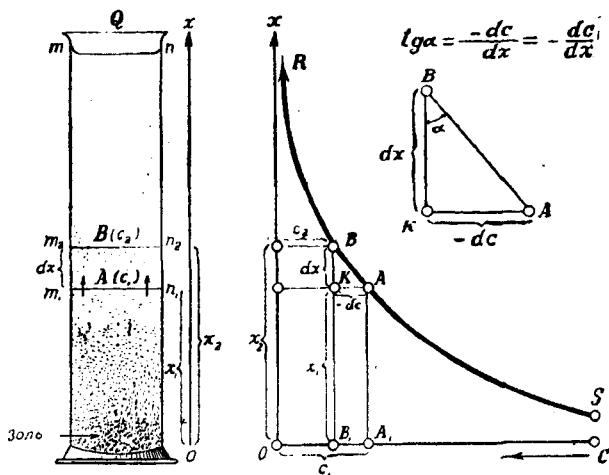


Рис. 82. Равновесное падение концентрации дисперсной фазы с высотой (седиментационное равновесие).

концентрация золя будет наибольшей, вверху (на уровне m_1n_1) — наименьшей. Постепенный спад концентрации золя снизу вверх графически представлен кривой RS (рис. 82, справа).

Скорость диффузии тем больше, чем меньше выравненность концентрации золя, т. е. чем резче падение этой концентрации вдоль диффузионного потока (на рисунке снизу вверх). Обозначим концентрацию золя на уровне m_1n_1 через c_1 , а на уровне m_2n_2 через c_2 . Эти концентрации соответствуют точкам A и B на кривой RS . До тех пор, пока концентрации c_1 и c_2 различны, будет иметь место процесс диффузии.

Разность $c_2 - c_1$ выражает собой падение концентрации при переходе от уровня m_1n_1 к уровню m_2n_2 . Обозначим эту разность через $-dc$ (минус здесь стоит в знак того, что концентрация вдоль диффузионного потока убывает). Обозначим далее

¹ Скорость диффузии зависит не только от скорости кинетического движения частиц, но и от количества столкновений с другими частицами, что создает внутреннее трение. У газов оно очень мало. Вот почему скорость диффузии в газах во много раз больше, чем в жидкостях.

расстояние между уровнями m_1n_1 и m_2n_2 через dx . Если теперь величину $-dc$ разделить на dx , то таким путем вычислим падение концентрации золя при перемещении по вертикали снизу вверх на единицу длины.

Выражение $-\frac{dc}{dx}$ называется градиентом (перепадом) концентрации. Оно количественно характеризует степень невыравненности системы и выражает собой падение концентрации вдоль диффузионного потока с расстоянием.

Фик установил, что скорость диффузии прямо пропорциональна перепаду концентрации: перенос дисперсной фазы диффузионным потоком тем интенсивнее, чем больше степень невыравненности системы (чем круче падение концентрации по кривой RS).

Скорость диффузии измеряется количеством вещества в молях, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади. Здесь имеется в виду элемент площадки, расположенной перпендикулярно к направлению диффузионного потока (например, лежащей в плоскости m_1n_1).

§ 7. Седиментационное равновесие. Молекулы газа, а также частицы веществ, диспергированных в жидкой или газообразной среде, находятся под воздействием двух сил, направленных взаимно противоположно:

1) силы тяжести, принуждающей частицы двигаться вниз (оседать). Эта сила стремится создать поток частиц, направленный вертикально вниз, что в итоге может привести к увеличению концентрации диспергированного вещества на дне сосуда;

2) силы диффузии — т. е. осмотическое давление; они заставляют частицы перемещаться из области большей концентрации в область меньшей. Эта сила препятствует повышению концентрации у дна сосуда и стремится создать диффузионный поток частиц, направленный вертикально вверх.

Другими словами, сила тяжести направлена вниз, а осмотическое давление — вверх.

Если степень дисперсности мала (диаметр частиц больше 4μ), то частицы не совершают броуновского движения и их способность к диффузии равна нулю. Здесь сила тяжести резко преобладает над силой диффузии. В таких системах идет оседание частиц по закону Стокса вплоть до скопления всего диспергированного вещества на дне сосуда (явление седиментации)¹. При достаточно высокой степени дисперсности частиц

¹ Здесь (как и ниже) имеются в виду частицы вещества удельно более тяжелого, чем окружающая дисперсионная среда. В противном случае будет иметь место обратная седиментация (всплывание частиц) до полного скопления их в поверхностных слоях жидкости.

броуновское движение, как движение, диффузионное, стремится к выравниванию концентрации во всем объеме дисперсной системы. При малых объемах частиц сила диффузии преобладает над силой тяжести, причем достигается полное выравнивание концентрации диспергированного вещества во всем объеме системы. Однако в достаточно толстых слоях полное выравнивание концентрации не достигается. Здесь в результате взаимодействия между силой тяжести и силой диффузии устанавливается определенное равновесное состояние, при котором концентрация диспергированного вещества закономерно понижается в направлении от нижних слоев к верхним. На рис. 82 (левая часть) это схематически представлено разной густотой точек. Устанавливается, как говорят, седиментационное равновесие. Оно характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии, когда через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком (в силу различия концентраций).

После установления седиментационного равновесия уже больше не происходит никакого изменения концентрации по вертикали со временем (при отсутствии, само собой разумеется, механического перемешивания или конвекционных токов внутри системы).

Лаплас, изучая зависимость между высотой поднятия и падением атмосферного давления, вывел так называемый гипсометрический закон¹, согласно которому при повышении степени подъема в арифметической прогрессии давление убывает в геометрической прогрессии.

Гипсометрический закон первоначально был выведен для газов, затем он был применен к истинным растворам.

Приложимость гипсометрического закона к коллоидно-дисперсным системам впервые была доказана Перреном. Для своих исследований он пользовался разнообразными веществами. Наиболее пригодными оказались смолообразные вещества — гуммигут и мастика.

В микроскопическом препарате эмульсии гуммигута или мастики, приготовленном Перреном, уже через несколько часов устанавливается седиментационное равновесие, после чего среднее число частиц в каждом слое остается приблизительно постоянным.

На рис. 83 дана схема установки для наблюдения седиментационного равновесия в эмульсиях по Перрену. Капелька эмульсии помещается в плоскую кювету (сосудик) С глубиной в 0,1 мм и закрывается покровным стеклышком S. Препараты эмульсий рассматриваются в микроскоп М, дающий большое увеличение, но с малой глубиной поля зрения. Это позволяет

¹ От греческого слова *hypsos* — высота.

при данном положении трубы микроскопа видеть только частицы в очень тонком (порядка $1-2 \mu$) слое, находящемся в фокусе.

Последовательно устанавливая микроскоп на разные уровни от дна кюветы, Перрен фотографировал слои и на этих фотографиях подсчитывал количество частиц эмульсии, содержащееся в данном слое. Например, в одном из своих многочисленных опытов Перрен подсчитывал количество частиц эмульсии

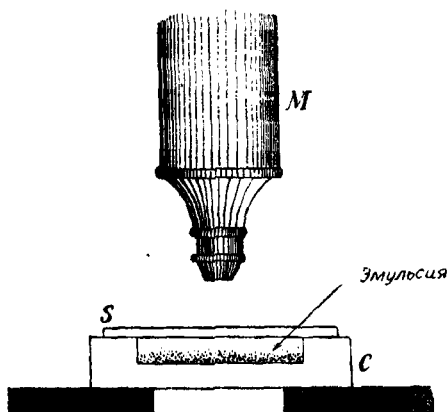


Рис. 83. Установка для наблюдения седиментационного равновесия в эмульсиях (по Перрену).

гуммигута диаметром $212 m\mu$ на следующих высотах, равно отстоящих от дна кюветы (в микронах):

5 35 65 95 (а)

Эти числа составляют арифметическую прогрессию (разность прогрессии равна 30). Если число частиц на высоте 5μ принять за 100, то на последующих указанных высотах их в среднем оказалось:

100 47 22,6 12 (б)

Числа же, составляющие геометрическую прогрессию, равны:

100 48 23 11 (в)

Сопоставляя ряды (а) и (б), видим, что с возрастанием высоты в арифметической прогрессии (ряд а) концентрация эмульсии убывает в геометрической прогрессии (ряд б). Это вполне подтверждает приложимость гипсометрического закона к таким системам, как эмульсии. Такое же подтверждение было полу-

¹ Знаменатель этой прогрессии равен 0,48.

чено и на ряде других опытов. Таким образом, закономерность изменения концентрации эмульсии с высотой та же, что у зообразных веществ. Разница здесь, следовательно, не принципиальная, а количественная, связанная с большой массой частицы эмульсии. Например, высота, соответствующая уменьшению концентрации кислорода вдвое, равна $5 \text{ км} = 5 \cdot 10^9 \text{ м}$. Аналогичная высота для эмульсии мастики с частицами радиусом $0,52 \text{ м}$ составляет всего лишь 6 м , т. е. приблизительно 1 000 000 000 раз меньше, чем у кислорода, так как масса каждой частицы указанной эмульсии во столько же раз больше массы молекулы кислорода.

Пользуясь ультрамикроскопом, наблюдали седиментационное равновесие в золях золота с частицами радиусом 21 м и 26 м в сравнительно большом интервале высот (0—1100 м). Так была доказана приложимость гипсометрического закона коллоидным системам.

Таким образом, согласно гипсометрическому закону, *при увеличении высоты столба золь в арифметической прогрессии концентрация диспергированного вещества убывает в геометрической прогрессии.*

ЗОЛИ ГИДРОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ

§ 1. Электрокинетические явления. Профессор Московского университета Ф. Рейсс в 1807 г. произвел следующий опыт. В кусок влажной глины он вдавил два отрезка стеклянной трубки *A* и *K* (рис. 84). Получились как бы два стаканчика с глина-

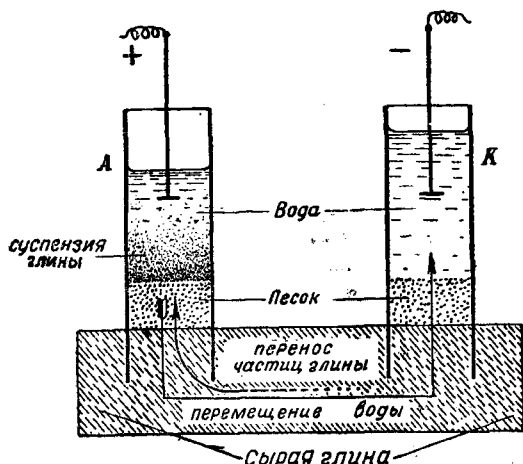


Рис. 84. Схема опыта Рейсса.

ным дном. В эти стаканчики Рейсс насыпал хорошо промытый песок и налил до одинакового уровня воду. В стаканчики он поместил электроды вольтового столба — одного из немногих известных в то время источников электрической энергии. Вскоре после этого жидкость в стакане *A* (с положительным электродом) становилась мутной: мельчайшие частицы глины постепенно поднимались, образуя суспензию в воде. Одновременно уровень жидкости в анодной трубе *A* понижался, а в катодной *K* — повышался.

Опыт Рейсса говорит, что частицы глины сами по себе в воде заряжены отрицательно. Дальнейшие исследования показали,

что под воздействием электрического поля перемещаются не только частицы глины, но и других суспензий, а также коллоидные частицы самых разнообразных веществ. Все эти опыты доказывают наличие электрических зарядов у дисперсных частиц.

Явление движения дисперсных частиц под влиянием электрического поля называется электрофорезом. Явление движения жидкости через пористое твердое тело при наложении внешней разности потенциалов получило название электроосмоса.

Электроосмос жидкости можно наблюдать не только через глину, но и через пористые диафрагмы, приготовляемые из других материалов (фарфор, стеклянный или кварцевый порошок и т. д.).

Затем были обнаружены такие явления: если жидкость протекает через капилляр (что можно осуществить, применяя давление), то на концах капилляра появляется разность потенциалов, препятствующая протеканию жидкости. Это — так называемые потенциалы течения. Такие же потенциалы возникают и на противоположных стенках пористых диафрагм, если через них проталкивать жидкость. Указанное явление обратное электроосмосу: при электроосмосе налагаемая извне разность потенциалов вызывает движение жидкости, а здесь само движение жидкости обуславливает появление разности потенциалов.

Далее, если частицы твердого тела быстро оседают на дно, то возникает определенная разность потенциалов между поверхностным и придонным слоями жидкости. Это — так называемый потенциал оседания частиц. Указанное явление обратное электрофорезу.

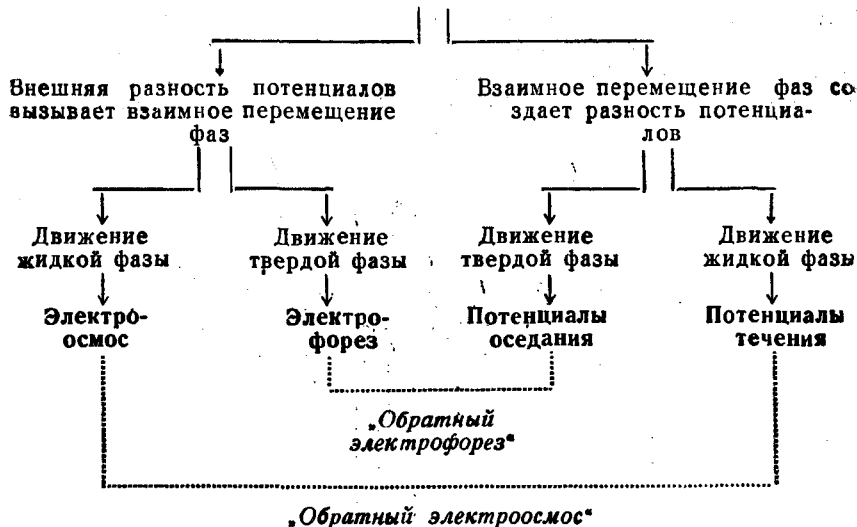
При электрофорезе перемещение частиц обуславливалось наложением внешней разности потенциалов, как результат действия электрического поля. В данном же случае, наоборот, осуществляя взаимное перемещение фаз, мы тем самым вызываем возникновение электрического поля.

Явления взаимного перемещения твердой и жидкой фаз, связанные с электрическими явлениями вообще, называются электрокинетическими.

В приведенной на стр. 291 схеме сопоставлены рассмотренные виды электрокинетических явлений.

§ 2. Двойной электрический слой. Со случаями образования двойного электрического слоя мы уже встречались. В разделе физической химии говорилось о двойном электрическом слое (разности потенциалов на границе металл—жидкость, стр. 178). Рассматривая специфическую адсорбцию (стр. 254), мы отметили, что в результате избирательной адсорбции ионов одного знака на границе твердое тело — жидкость также возникает разность потенциалов.

Электрокинетические явления



Ранее предполагалось, что двойной электрический слой на границе твердое тело — жидкость представляет собой две взаимно-параллельные поверхности (рис. 85, I): MN — поверхности твердого адсорбента, заряженная, например, поглощенными анионами отрицательно, CC' — слой противоионов (катионов).

Однако противоионы в жидкой фазе находятся под воздействием двух взаимно противоположных сил. С одной стороны, они электростатически притягиваются поверхностью твердой фазы. С другой — тепловое движение частиц жидкости, в котором участвуют и противоионы, стремится равномерно рассеять эти противоионы в толще жидкости (процесс диффузии). В результате взаимодействия указанных двух взаимно противоположных направленных сил (электростатических и диффузионных) противоионы в жидкости образуют около твердой поверхности адсорбента диффузную ионную атмосферу (рис. 85, II): вблизи поверхности MN концентрация противоионов наибольшая, она постепенно убывает по мере увеличения расстояния от твердой поверхности в глубь жидкой фазы.

Если жидкость, прилегающую к твердой поверхности MN , мысленно разбить на ряд тонких слоев (рис. 86), то каждый из них будет заряжаться противоионами до потенциала тем меньшего, чем дальше этот слой отстоит от твердой стенки (кривая AC). Линия CQ указывает границу диффузного слоя, а расстояние NC соответствует его толщине.

При движении жидкости вдоль твердой поверхности (например, при вытекании воды из стеклянного капилляра) скольжение жидкой фазы, как оказывается, происходит не по границе

твёрдая поверхность — жидкость, а по некоторой другой поверхности, немного смещенной в сторону жидкой фазы (поверхность mn на рис. 85, II). Тончайший слой жидкости $AmnA'$, непосредственно прилегающий к твёрдой поверхности MN , ею очень прочно удерживается. При общем движении жидкости

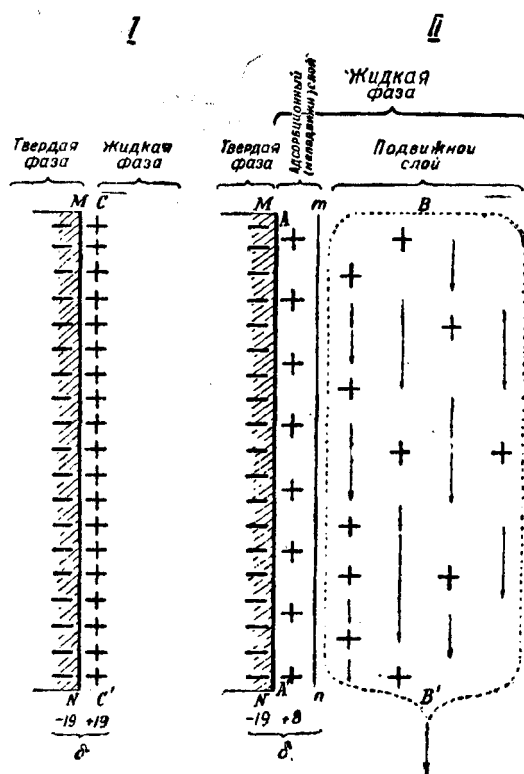


Рис. 85. Структура двойного электрического слоя:

I—плотный слой; II—диффузный слой; CC' —слой противоионов; AA' —плотный; BB' —диффузный.

этот слой остается неподвижным, как бы сливаясь с твердой фазой в одно целое. Находящиеся в нем противоионы также остаются неподвижными («связанные» противоионы). Вытекать вместе с жидкостью могут только те противоионы, которые находятся за поверхностью скольжения mn («свободные» противоионы).

Неподвижный слой жидкости, лежащий между твердой стенкой и поверхностью скольжения mn (рис. 85, II), вместе с заключающимися в нем ионами, адсорбированными твердой по-

верхностью, а также «связанными» противоионами, назовем адсорбционными.

Неподвижный адсорбционный слой содержит далеко не все противоионы, а лишь определенную часть их. Очевидно, что эта часть в состоянии только понизить потенциал твердой поверхности, но не может компенсировать заряд ее целиком. При этом в результате взаимодействия положительных и отрицательных зарядов в неподвижном слое δ остается не нейтрализован-

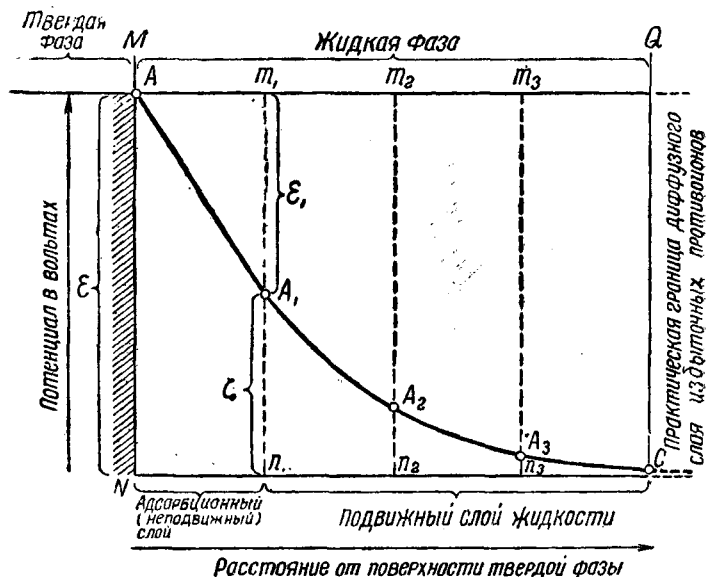


Рис. 86. Сопоставление термодинамического (ϵ) и электрокинетического (ζ) скачков потенциала.

ным некоторый потенциал, который является известной долей общего потенциала твердой поверхности. Таким образом, на границе mn , т. е. по поверхности скольжения между подвижным и неподвижным слоями жидкости, при ее движении создается особая разность («скачок») потенциалов, называемая электрокинетическим потенциалом. Его обозначают греческой буквой ζ (дзета) и называют также дзета-потенциалом (ζ -потенциал). Таким образом,

электрокинетический, или дзета-потенциал, представляет собой разность потенциалов между твердой поверхностью вместе с неподвижным (адсорбционным) слоем жидкости, с одной стороны, и подвижной ее частью — с другой.

Полное падение потенциала от его значения на поверхности MN до нулевого значения в точке C (рис. 86) соответствует максимальной разности потенциалов между твердой стенкой и всеми противоионами, вместе взятыми. Эта максимальная разность

потенциалов называется термодинамическим скачком потенциала и обозначается греческой буквой ϵ (эпсилон). Указанный потенциал по своей величине соответствует случаю, представленному на рис. 85, I (разность потенциалов между слоями MN и CC').

Между термодинамическим и электрокинетическим потенциалами большая разница. Эти потенциалы возникают в различных местах системы (первый — на границе твердая поверхность — жидкость, а второй — по поверхности скольжения *тп* жидкой фазы около твердой стенки). Термодинамический потенциал дает максимальную разность потенциалов между всеми положительными и отрицательными зарядами, вместе взятыми (т. е. между ионами и всеми противоионами), а дзета-потенциал составляет лишь часть этой разности потенциалов. Как видно из рис. 86,

$$\zeta = \epsilon - \epsilon_1, \quad (16-1)$$

где: ζ — электрокинетический, ϵ — термодинамический потенциалы, а ϵ_1 — падение потенциала в неподвижном слое, вызываемое «связанными» противоионами.

Далее, электрокинетический потенциал, в отличие от термодинамического, может быть обнаружен лишь при взаимном перемещении фаз, откуда происходит и название этого потенциала (*kinesis* по-гречески — движение). Величина дзета-потенциала, как мы увидим в дальнейшем, в высокой степени зависит от концентрации электролитов в растворе, чего нельзя сказать про термодинамический потенциал. Наконец, дзета-потенциал играет главную роль в электрокинетических явлениях, рассмотренных в предыдущем параграфе, а термодинамический потенциал для них не имеет значения.

Для лучшего уяснения различий между электрокинетическим и термодинамическим потенциалами сделаем числовой подсчет на основании данных рис. 85. Пусть каждый знак минуса на рисунке выражает собой заряд, равный -1 , а знак $+$ выражает заряд, равный $+1$. Тогда заряд твердой поверхности будет равен -19 . Разность потенциалов, соответствующая термодинамическому потенциалу, $\epsilon = (+19) - (-19) = 38$ (слой δ на рис. 85, I).

Неподвижный двойной слой δ (рис. 85, I) содержит заряды: -19 (твердая поверхность) и $+8$ (противоионы неподвижного адсорбционного слоя). Суммарный заряд неподвижного двойного электрического слоя равен $(-19) + (+8) = -11$. Этот некомпенсированный остаток заряда твердой поверхности и представляет собой внутренний слой электрокинетического двойного слоя. Внешний слой образуют противоионы подвижного диффузного слоя («свободные» противоионы).

Всех противоионов, как отмечено, 19. Из них 8 закреплены («связаны») в адсорбционном слое. В диффузном слое содержится 11 «свободных» противоионов, их суммарный заряд $+11$. Таким образом, разность потенциалов, соответствующая электрокинетическому потенциалу, равна $\zeta = (+11) - (-11) = 22$. Дзета-потенциал всегда меньше термодинамического, как уже было отмечено (формула 16-1, рис. 86), составляет часть его.

Величина и знак дзета-потенциала определяются из данных по электрофорезу или электроосмосу, а также и из потенциалов течения. Величины дзета-потенциала имеют порядок нескольких десятков милливольт (50—70 мв).

Химическая природа твердой фазы оказывает большое влияние на знак заряда ее поверхности, а следовательно, и на знак дзета-потенциала. Кислые вещества (танин, мастика, кремниевая кислота и т. п.) приобретают в воде отрицательный заряд. Основные вещества (окиси и гидроокиси многих металлов) приобретают в воде положительный заряд. Вообще твердая стенка, выделяющая в соприкасающуюся с ней жидкость ионы определенного знака, сама приобретает при этом заряд противоположного знака. Например, частицы BaCO_3 выделяют в воду анионы CO_3^{2-} и благодаря этому сами заряжаются положительно. Наоборот, сульфиды многих металлов, выделяя в жидкость катионы, заряжаются отрицательно.

Для диэлектриков (непроводников) существует следующее правило: фаза с большей диэлектрической постоянной заряжается положительно, а с меньшей — отрицательно. Например, диэлектрические постоянные: воды — 81, стекла — около 6, бензола — 2,3. Согласно указанному правилу стекло в воде зарядится отрицательно, а в бензоле — положительно.

В связи с исключительно высокой диэлектрической постоянной воды в ней получают отрицательный заряд самые разнообразные диэлектрики. Правило не применимо к проводникам (металлам и растворам электролитов).

Вокруг коллоидной частицы также создается двойной электрический слой. Поверхность частицы здесь играет ту же роль, что и стенка твердой фазы. По знаку дзета-потенциала коллоидные частицы бывают как отрицательные (сернистые металлы), так и положительные (гидроокиси металлов). В общем здесь справедливы все приведенные выше данные о знаке заряда твердой поверхности. Более подробно этот вопрос рассматривается в § 3.

§ 3. Мицелла гидрофобного коллоида. Учение об адсорбции и двойном электрическом слое позволяет представить себе строение частиц гидрофобного коллоида следующим образом. Вещество, находящееся в коллоидно-дисперсном состоянии, образует нерастворимое ядро коллоидной степени дисперсности. Это ядро не остается «голым». Оно вступает в адсорбционное взаимодействие с ионами электролита, находящегося в жидкой (водной) фазе¹. В некоторых случаях необходимые ионы получают за счет гидролиза поверхностно расположенных молекул самих коллоидных частиц. Электролит своими ионами обеспечивает устойчивость золя и называется ионным стабилизатором.

¹ В дальнейшем изложении в качестве жидкой фазы будем брать только воду, которая является для нас практически наиболее важной и распространенной дисперсионной средой.

В качестве примера рассмотрим строение коллоидной частицы гидроокиси железа (рис. 87). Золь указанного вещества может быть приготовлен путем гидролиза слабого раствора хлорного железа. Реакция протекает по уравнению

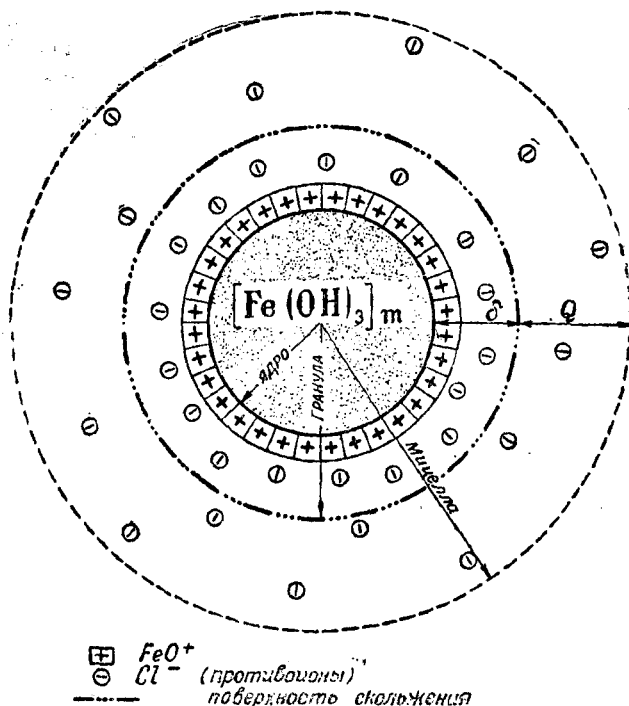
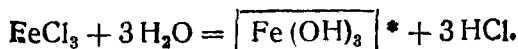
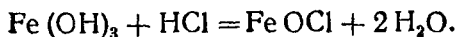


Рис. 87. Схема строения мицеллы гидроокиси железа:
 m —число молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в ядре; λ —адсорбционный (плотный) слой; Q —диффузный слой противоионов.

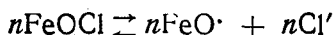
Ионным стабилизатором (ионогенной группой) здесь является хлорокись железа, образующаяся по уравнению



Количество молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образующих ядро коллоидной частицы, очень велико (несколько сотен). Обозначим это число через m . Количество молекул ионного стабилизатора, вступающее в адсорбционное взаимодействие с ядром, обозна-

* В рамки принято ставить формулы веществ, образующихся в коллоидно-дисперсном состоянии.

чим через n (m всегда во много раз больше n). Молекулы стабилизатора электролита диссоциируют по уравнению



Ионы Потенциал- Проти-
определяю- воионы
щие ионы

Катионы FeO^+ адсорбируются поверхностью ядра и сообщают ему положительный заряд, образуя внутреннюю обкладку «двойного» электрического слоя вокруг ядра — это потенциал-определяющие ионы. Наружную «обкладку» двойного слоя образуют ионы стабилизатора противоположного знака (протоионы). В нашем примере протоионами являются анионы Cl^- . Они электростатически притягиваются поверхностно ядерными ионами (FeO^+) в эквивалентном количестве. Одна часть протоионов связана в слое жидкости, неподвижно закрепленном твердой стенкой частицы, т. е. в адсорбционном слое (стр. 292). Здесь они участвуют в образовании плотной части двойного электрического слоя вокруг частицы («связанные» протоионы). Другая часть протоионов образует диффузный слой (ионную атмосферу вокруг частицы). Это — свободные протоионы. Обозначим количество свободных протоионов через x . Тогда количество связанных протоионов будет $n-x$.

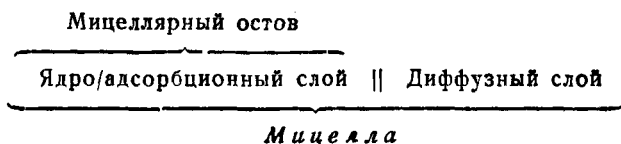
В нашем примере (см. рис. 87) $n=32$, $x=17$, $n-x=15$. Некомпенсированный заряд адсорбционного слоя равен $n-(n-x)=x$, или $+32+(-15)=+17$. Термодинамический потенциал частицы создается между зарядом поверхностно ядерных ионов и зарядом всех протоионов (в нашем примере между зарядами $+32$ и -32). Электрокинетический же потенциал (ζ -потенциал) возникает между поверхностно ядерными ионами и связанными протоионами, с одной стороны, и свободными протоионами — с другой [в нашем примере между зарядами $(+32)+(-17)=+15$ и -15].

Весь комплекс, состоящий из нерастворимого в воде ядра коллоидно-дисперсной фазы и охватывающих его слоев адсорбционного и диффузного, получил название мицеллы. Жидкая фаза, окружающая мицеллу, называется интермицеллярной жидкостью. Она содержит в растворенном состоянии ионный стабилизатор и другие возможные примеси. При кинетическом движении коллоидных частиц, при электрофорезе и т. д. ядро коллоида движется с адсорбционным слоем, как нечто целое. Комплекс ядро + адсорбционный слой может быть назван мицеллярным остовом (гранулой). Таким образом, гранула внутри мицеллы ограничена поверхностью скольжения жидкости, т. е. той поверхностью, около которой создается электрокинетический потенциал.

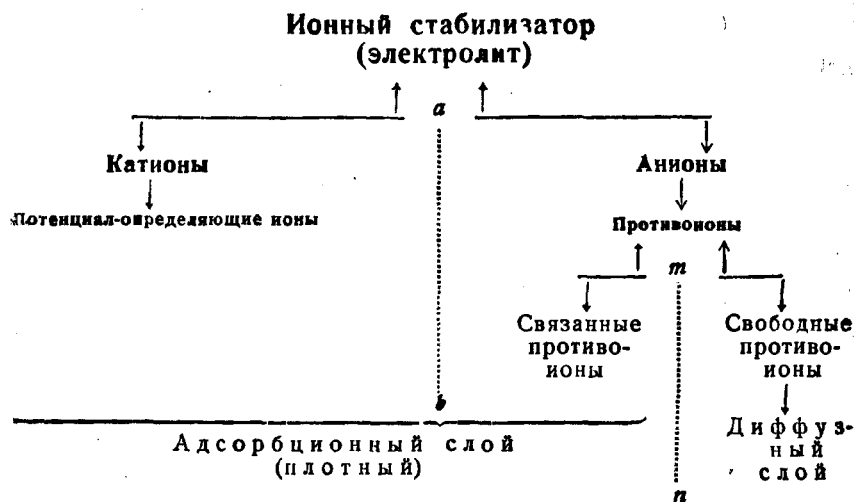
На основании изложенного можно написать следующие соотношения:

- 1) $\left[\begin{array}{c} \text{мицеллярный} \\ \text{остов} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{ядро} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{адсорбцион-} \\ \text{ный слой} \end{array} \right]$
- 2) $\left[\begin{array}{c} \text{мицелла} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{мицеллярный} \\ \text{остов} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{„свободные“} \\ \text{противоионы} \end{array} \right]$
- 3) $\left[\begin{array}{c} \text{золь} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{мицеллы} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{интермицеллярная жидкость} \end{array} \right]$

Строение мицеллы может быть записано следующим образом:



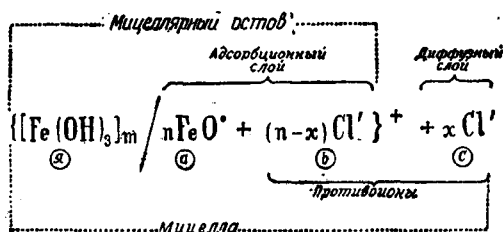
Участие ионогенной группы (ионного стабилизатора) в образовании мицеллы может быть для наглядности представлено так¹:



Здесь ab — поверхность раздела между твердой и жидкой фазами, а mn — поверхность раздела между неподвижным и подвижным слоями жидкости (место возникновения электрокинетического потенциала).

¹ Схема представлена для случая, когда потенциал-определяющими являются катионы стабилизатора, что соответствует рассматриваемому примеру золя гидроокиси железа. В качестве потенциал-определяющих ионов могут служить и анионы стабилизатора, что соответствует данным рис. 85 (см., например, ниже строение мицеллы сернистого мышьяка).

Приведенные выше данные позволяют представить строение мицеллы гидрата окиси железа в виде формулы



В формуле поверхность ядра частицы отмечена наклонной чертой. Мицеллярный остов берется в фигурные скобки. За второй из скобок сверху ставится знак заряда остова. Противоионы и в формуле отделяются знаком плюс совершенно произвольно (часто пользуются и другими знаками: запятой, точкой с запятой и т. д.). В формуле обозначают: *а* — потенциал-определяющие ионы, *б* — «связанные» противоионы, *с* — «свободные» противоионы. Все эти буквы и словесные обозначения остова, мицелла и пр. в химические формулы мицелл обычно не вписывают. Коэффициенты в формулах (*m*, *n*, *x* и *n—x*) не имеют определенного числового значения. Эти коэффициенты приводятся в формулах для того, чтобы показать, что ядро — агрегат большого количества молекул или атомов и что число противоионов диффузного слоя *x* составляет лишь часть их общего числа (*x* < *n*).

Из рассмотрения рис. 87 и приведенной химической формулы мицеллы можно сделать следующие выводы.

1. Противоионы, связанные в адсорбционном слое, уменьшают заряд ядра, создаваемый потенциал-определяющими ионами, но не нейтрализуют его целиком.

2. Знак заряда остова определяется знаком потенциал-определяющих ионов (так как они находятся в адсорбционном слое в избыточном количестве: *n* > *n—x*).

3. Противоионы диффузного слоя нейтрализуют свободный (избыточный) заряд мицеллярного остова: мицелла в целом электронейтральна.

В рассмотренном примере мицеллярный остов гидрата окиси железа имеет положительный заряд. В связи с этим и сам золь считается положительным. Могут быть и отрицательно заряженные золи. В качестве примера укажем на золь сернистого мышьяка, получаемый взаимодействием раствора мышьяковистой кислоты с сероводородом. Ядро мицеллы состоит из молекул As_2S_3 . Сероводород H_2S , находящийся в избытке в растворе, служит ионным стабилизатором. Следовательно, имеем:

а) ядро коллоида $[\text{As}_2\text{S}_3]_m$;

б) ионогенный стабилизатор¹ $n\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons n\text{HS}' + n\text{H}^+$;

в) мицелла $\{[\text{As}_2\text{S}_3]_m | n\text{HS}' + (n-x)\text{H}^+\}^- + x\text{H}^+$.

Строение мицеллы сернистого мышьяка схематически представлено на рис. 88. Из рисунка и формулы мицеллы видно, что мицеллярный остов сернистого мышьяка имеет отрицательный заряд (заряд поверхностно ядерных ионов HS'). Мицелла

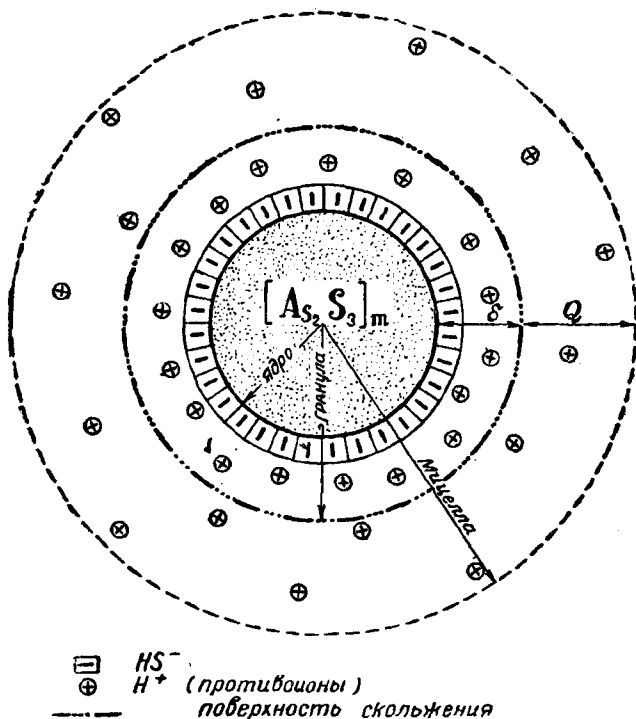


Рис. 88. Схема строения мицеллы сульфида мышьяка:
 m — число молекул As_2S_3 в ядре; δ — адсорбционный слой; Q — диффузный слой противоионов.

же в целом и в данном случае электронейтральна [общее количество отрицательных зарядов равно n ; общее количество положительных зарядов равно $(n-x) + x = n$, т. е. количество отрицательных и положительных зарядов внутри мицеллы равно между собой; суммарный заряд равен нулю — мицелла электронейтральна].

Для того чтобы написать химическую формулу мицеллы, необходимо знать химический состав того электролита, ионы которого образуют двойной электрический слой. Вопрос о природе

¹ Сероводород диссоциирует в воде главным образом по уравнению $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}'$.

потенциал-определяющих ионов часто очень сложен и во многих случаях окончательно не разрешен и до сих пор. В связи с этим химические формулы мицеллы часто носят условный характер.

Далее, если состав ионного стабилизатора известен, то возникает вопрос о том, какие из двух родов ионов (катионы или анионы) будут адсорбироваться ядром и какие будут играть роль противоионов. Здесь руководствуются таким правилом:

На ядре адсорбируются те ионы стабилизатора, которые содержат элементы, общие с ядром.

Для золя гидроокиси железа таким общим элементом является Fe, этот элемент входит в состав и ядра $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ и катиона FeO^+ , именно он и адсорбируется ядром. У As_2S_3 и поверхностно ядерных ионов $(\text{HS}')^-$ в золе сернистого мышьяка общим элементом служит S.

Приведем химические формулы мицелл некоторых золей¹.

1. Золь кремниевой кислоты:

- а) ядро коллоида $[\text{SiO}_2]_m$
- б) ионогенная группа $n\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons 2n\text{H}^+ + n\text{SiO}_3^-$
- в) мицелла $\{[\text{SiO}_2]_m \mid n\text{SiO}_3^- + (2n - x)\text{H}^+\}^- + x\text{H}^+$

2. Золь двуокиси олова:

- а) ядро коллоида $[\text{SnO}_2]_m$
- б) ионогенная группа $n\text{K}_2\text{SnO}_3 \rightleftharpoons 2n\text{K}^+ + n\text{SnO}_3^-$
- в) мицелла $\{[\text{SnO}_2]_m \mid n\text{SnO}_3^- + (2n - x)\text{K}^+\}^- + x\text{K}^+$

3. Золь ферроцианата меди:

- а) ядро коллоида $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]_m$
- б) ионогенная группа $n\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 4n\text{K}^+ + n\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- в) мицелла $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]_m \mid n\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + (4n - x)\text{K}^+\}^- + x\text{K}^+$

4. Золь гидрата окиси хрома:

- а) ядро коллоида $[\text{Cr}(\text{OH})_3]_m$
- б) ионогенная группа $n\text{CrCl}_3 \rightleftharpoons n\text{Cr}^{3+} + 3n\text{Cl}^-$
- в) мицелла $\{[\text{Cr}(\text{OH})_3]_m \mid n\text{Cr}^{3+} + (3n - x)\text{Cl}^-\}^+ + x\text{Cl}^-$

В табл. 45 указан знак заряда мицеллярного остова в гидрозолях различных веществ.

§ 4. Влияние электролитов на термодинамический и электрокинетический потенциалы. Термодинамический потенциал, как мы знаем, определяется разностью потенциалов, создаваемых поверхностно ядерными ионами, с одной стороны, и суммарным зарядом всех противоионов — с другой. В нашем примере (золь As_2S_3) это будет разность потенциалов между зарядами $n\text{HS}' = -n$ и $n\text{H}^+ = +n$. При изменении концентрации электролита в жидкой фазе величина n почти не изменяется. Именно поэтому прибавление к золю электролитов почти не влияет на величину термодинамического потенциала.

¹ Во всех приведенных формулах элементы, являющиеся общими для ядра и поверхностно ядерных ионов, подчеркнуты.

Знак заряда мицеллярного остова в гидрозолях различных веществ

Положительно заряженные золи	Отрицательно заряженные золи
Гидроокиси: железа, кадмия, алюминия, хрома, церия, циркония, тория, титана	Золото, серебро, платина
Титановая кислота	Сера
Основные красители (метиловая фиолетовая, метиленовая синь, ночная голубая и др.)	Сульфиды мышьяка, сурьмы, меди, свинца, кадмия
	Кислоты кремниевая, оловянная
	Пятиокись ванадия
	Мастика, гуммигут, гуммиарабик
	Крахмал, пектин, танин
	Кислые краски (эозин, фуксин, анилиновая синь, красное конго, бензопурпурин и др.)

Совершенно иначе дело обстоит с электрокинетическим потенциалом. Этот последний, как мы знаем, не так зависит от общего количества противоионов, как от распределения их между неподвижным адсорбционным и подвижным диффузным слоями в мицелле. В то же время это распределение в высокой степени зависит от концентрации электролита в растворе: малейшие ее изменения тотчас же сказываются и на распределении противоионов между указанными слоями. Именно этим и объясняется высокая чувствительность дзета-потенциала ко всяким даже самым малым изменениям концентрации электролитов в жидкой фазе.

В изменении дзета-потенциала главную роль играют только те ионы прибавляемого электролита, которые имеют знак, одинаковый с противоионами. Для золя As_2S_3 это будут катионы, а для золя $Fe(OH)_3$ — анионы. Чем концентрация подобных ионов в растворе выше, тем большая доля противоионов перейдет в адсорбционный слой, тем меньше их останется в диффузном слое. Ионная атмосфера вокруг частицы становится тоньше. Дзета-потенциал частицы уменьшается. Электрофорез идет медленнее.

Следовательно, изменение концентрации электролита в жидкой фазе:

1) не изменяет общего количества ни поверхностно ядерных ионов, ни противоионов, т. е. не влияет на величину n , приводимую в формулах мицелл;

2) резко влияет на перераспределение уже имеющихся противоионов между адсорбционным и диффузным слоями, т. е. на соотношение между $n-x$ и x .

Таким образом.

прибавление электролита к золю гидрофобного коллоида чрезвычайно сильно влияет на величину электрокинетического потенциала и мало — на величину термодинамического потенциала.

На рис. 89 приведена схема строения адсорбционного и диффузного слоев. Заряды обозначены соответствующим количеством плюсов и минусов, которое указано цифрами (сверху). Количество молекул, участвующих в ионной стабилизации, условно взято равным 14 ($n=14$). MN — поверхность

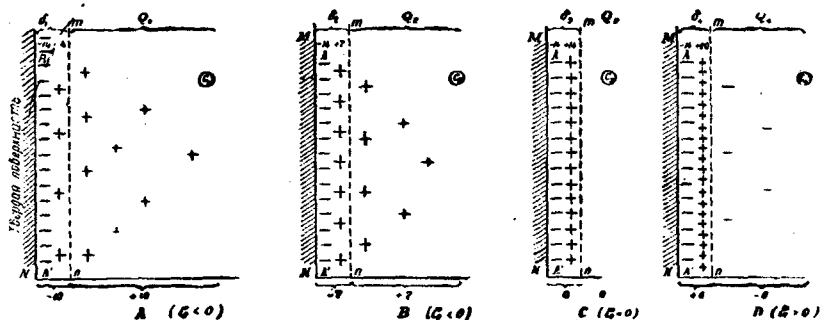


Рис. 89. Схема строения адсорбционного и диффузного слоев при различной концентрации электролита:

AA' — заряженная поверхность частицы; δ — адсорбционный слой; mn — поверхность раздела адсорбционного и диффузного слоев; c_1, c_2, c_3 и c_4 — концентрации электролита в жидкой фазе ($c_4 > c_3 > c_2 > c_1$); Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 — толщины ионной атмосферы, соответствующие концентрациям c_1, c_2, c_3, c_4 . Случаи A и B — мицеллярный оств заряжен отрицательно ($\zeta < 0$); C — изoeлектрическое состояние золя ($\zeta = 0$ и $Q_2 = 0$); D — перезарядка золя ($\zeta > 0$).

ядра коллоидной частицы, слой AA' — поверхностью ядерные ионы. Этот слой во всех случаях, представленных на рисунке, имеет заряд¹, равный —14. Линия mn условно выражает собой поверхность скольжения при движении частицы, т. е. границу между адсорбционным и диффузным слоями в мицелле. Все противоионы, хотя они и распределены по-разному между указанными слоями, дают суммарный заряд, равный +14 (случаи A, B и C на рисунке). Заряды —14 и +14 и определяют собой величину термодинамического потенциала. Величина его остается без изменения, независимо от возможных колебаний концентрации электролитов в жидкой фазе.

При повышении концентрации электролита от c_1 до c_2 часть противоионов переходит границу mn , причем толщина Q_2 диффузного слоя уменьшается ($Q_2 < Q_1$). В случае A диффузный слой содержит 10 противоионов (заряд их +10), а в случае B этот слой содержит их 7 (заряд +7). Разность потенциалов на границе mn , определяющая собой электрокинетический потенциал, равна для случая A : (—10) и (+10); для случая B : (—7) и (+7). Следовательно, повышение концентрации электролита в растворе от c_1 до c_2 ($c_1 > c_2$) приводит к уменьшению толщины ионной атмосферы ($Q_1 > Q_2$) и понижению дзета-потенциала.

Благодаря указанной чувствительности электрокинетического потенциала к изменению концентрации электролитов в жидкой фазе этот потенциал приобретает исключительно большое зна-

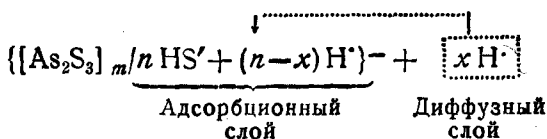
¹ На рис. 89 представлена отрицательно заряженная поверхность, например поверхность частицы сульфата мышьяка. Для случая положительно заряженной поверхности рассуждения, очевидно, аналогичны.

чение для гидрофобных систем. Дзета-потенциал играет главную роль во всех электрокинетических явлениях (электроосмос, электрофорез и т. п.) и определяет собой направление и скорость электрофоретического переноса коллоидных частиц. Дзета-потенциал является одним из важнейших факторов устойчивости золей. Всякие изменения величины и знака электрокинетического потенциала могут привести к существенным изменениям в золях вплоть до разрушения коллоидного раствора с выпадением дисперсной фазы в осадок (процесс коагуляции, § 6).

§ 5. Изoeлектрическое состояние. При некоторых концентрациях электролита в растворе может произойти полный переход всех противоионов из диффузного слоя в адсорбционный. Диффузный слой при этом перестает существовать. Электрокинетический потенциал становится равным нулю (термодинамический же потенциал остается прежним). Коллоидные частицы перестают перемещаться под влиянием внешней разности потенциалов, скорость электрофореза становится равной нулю. Такое состояние золя называется изoeлектрическим; приводим некоторые примеры.

I. Мицелла сернистого мышьяка.

а) Переход мицеллы в изoeлектрическое состояние ($x \rightarrow 0$; $n - x \rightarrow n$):



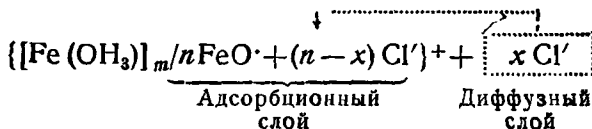
б) Мицелла в изoeлектрическом состоянии ($x = 0$; $n - x = n$)



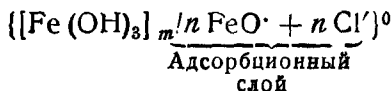
II. Мицелла гидрата окиси железа

а) Переход мицеллы в изoeлектрическое состояние

($x \rightarrow 0$; $n - x \rightarrow n$)



б) Мицелла в изoeлектрическом состоянии ($x = 0$; $n - x = n$)



При повышении концентрации электролита в растворе величина x уменьшается (часть противоионов перешла из диффузного в адсорбционный слой), а величина $n-x$ возрастает, приближаясь к n . Чем выше концентрация электролита, тем меньше x и тем ближе $n-x$ к n . В изоэлектрическом состоянии $x=0$ и $n-x=n$. Диффузного слоя нет: мицелла сжалась до размеров мицеллярного остова.

Суммируя изложенное, можно сказать, что изоэлектрическое состояние золя гидрофобного коллоида характеризуется следующими особенностями.

1. Диффузный слой вокруг коллоидной частицы отсутствует (толщина ионной атмосферы равна нулю).

2. Мицелла по своим размерам сжимается до гранулы (понятия мицеллы и гранулы при изоэлектрическом состоянии золя совпадают между собой).

3. Ионный стабилизатор целиком сосредоточен в адсорбционном слое и находится в нем в недиссоциированном состоянии.

4. Двойной электрический слой целиком включен в адсорбционный.

5. Электрокинетический потенциал дисперсной фазы равен нулю. Заряд гранулы также равен нулю¹.

6. Коллоидные частицы в изоэлектрическом состоянии не подвергаются электрофорезу (скорость электрофореза равна нулю).

Золь в изоэлектрическом состоянии наименее устойчив, легко разлагается с выпадением дисперсной фазы в осадок (коагуляция, § 6 и 7).

Н. П. Песков различает два вида устойчивости дисперсных систем, а именно:

а) кинетическая устойчивость — это устойчивость дисперсных систем по отношению к действию силы тяжести (или центробежной силе). Этот вид устойчивости объясняется наличием молекулярно-кинетического или (в коллоидных системах) броуновского движения; в последних весьма зависит от размера частиц;

б) агрегативная устойчивость — это устойчивость к агрегации, или, другими словами, способность данной системы сохранять присущую ей степень дисперсности.

С указанной точки зрения молекулярно-дисперсные системы обладают неограниченной агрегативной устойчивостью. У коллоидных систем этот вид устойчивости различен в зависимости от состава золя, строения его частиц и состояния коллоидного раствора. В частности, в изоэлектрическом состоянии золя агрегативная его устойчивость минимальная.

¹ Мы видим, что электронейтральность гранулы в этом случае не связана со снятием зарядов с поверхности ядра. И в изоэлектрическом состоянии количество поверхностно ядерных ионов остается неизменным, но эти ионы полностью нейтрализованы «прижатыми» к ним противоионами в самом адсорбционном слое (см. рис. 89,С).

§ 6. Коагуляция и седиментация. Коллоидные системы отличаются высокоразвитой поверхностью раздела на границе дисперсная фаза — жидкость. Это приводит к избытку свободной пограничной (межфазной) энергии W . Согласно принципу минимума свободной энергии в коллоидных системах постоянна тенденция к самопроизвольному уменьшению межфазной энергии. В связи с этим в золях особенно легко развиваются процессы слипания малых частиц в более крупные агрегаты их. Процесс увеличения размера коллоидных частиц, т. е. уменьшения степени дисперсности золя, называется коагуляцией¹.

Всякая взвешенная в жидкости дисперсная частица находится под действием двух сил: силы тяжести и противоположно направленной силы диффузии, обусловливаемой броуновским движением частиц. Это приводит к определенному седиментационному равновесию (стр. 285). При слипании коллоидных частиц в агрегаты масса их увеличивается. В связи с этим броуновское движение постепенно замедляется и сила тяжести начинает преобладать над диффузией. В конце концов образуются крупные частицы, постепенно выделяющиеся из золя в осадок. Процесс осаждения укрупненных частиц твердой фазы называется седиментацией². Таким образом, изменения в золе, как коллоидной системе, связанные с уменьшением степени дисперсности твердой фазы, проходят две главные стадии: укрупнение частиц (собственно коагуляция) и выделение твердой фазы в осадок (седиментация).

§ 7. Коагуляция гидрофобных зольей электролитами. Находящийся в коллоидной системе в качестве третьего компонента ионный стабилизатор (растворимый в воде электролит) своим присутствием препятствует процессу коагуляции, т. е. сообщает золю определенную устойчивость. Стабилизирующее действие ионной группы имеет двойкий характер и связано с возникновением двойного электрического слоя вокруг ядра коллоидной частицы. Противоионы, образующие наружный диффузный слой, сильно гидратированы, что обеспечивает их связь с дисперсионной средой. Те же противоионы с другой стороны связаны электростатическими силами с ионами, прочно адсорбированными ядром. Таким образом, ионный стабилизатор создает непрерывный переход от нерастворимого ядра к дисперсионной среде. Внешняя сильно гидратированная ионная атмосфера вокруг частицы является важным фактором устойчивости зольей, препятствуя слипанию коллоидных частиц. Строение диффузного слоя обуславливает возникновение электрокинетического потенциала, проявляющегося при перемещении частиц. Все остовы мицелл (гранулы), находящиеся в золе данного вещества, имеют заряд одного и того же знака (например, все гранулы в золе As_2S_3

¹ От латинского *coagulation* — свертывание, створаживание.

² От латинского *sedimentatio* — осаждение.

имеют отрицательный заряд, гранулы золя гидроокиси железа — положительный и т. д.).

Одноименные заряды гранул препятствуют сближению мицелл при их броуновском движении, уменьшая тем самым возможность слипания частиц в более крупные агрегаты. Таким образом, мы видим, что важнейших факторов стабилизации золя, обусловливаемых присутствием в нем третьего компонента, — два: а) электрический заряд гранул (дзета-потенциал) и б) гидратация ионов, в особенности связанного с гранулой диффузного слоя противоионов (наружного слоя мицеллы). Все те факторы, которые будут повышать дзета-потенциал и увеличивать гидратацию мицеллы, будут повышать стойкость золя. И, наоборот, всякие внешние воздействия на коллоидный раствор, приводящие к уменьшению электрокинетического потенциала и к уменьшению гидратации, будут способствовать процессу разрушения коллоидной системы, т. е. коагуляции.

Величина дзета-потенциала, так же как и степень гидратации мицеллы, определяется толщиной ионной атмосферы. В то же время мы знаем, что эта последняя весьма чувствительно реагирует на малейшие изменения концентрации электролитов в жидкой фазе. Путем прибавления электролитов в золь мы можем понизить электрокинетический потенциал, а следовательно, и заряд гранул до нуля. При этом толщина ионной атмосферы также становится равной нулю, и гидратация мицеллы достигает минимума (гидратация мицеллы резко уменьшается с падением дзета-потенциала). Золь переходит в изоэлектрическое состояние. Устойчивость (стабильность) золя в этом состоянии минимальна. Разряженные частицы, совершая броуновское движение и сталкиваясь между собой, слипаются в более крупные вторичные частицы, вторичные — в третичные и т. д. В результате образуются крупные, быстро осаждающиеся хлопья (седиментация), и золь, как коллоидно-дисперсная система, перестает существовать.

Как показывают многочисленные исследования, процесс коагуляции зольей начинает протекать с заметной скоростью значительно раньше, чем достигается полная нейтрализация гранул, т. е. еще до достижения золем изоэлектрического состояния. Та наибольшая величина электрокинетического потенциала, при которой коагуляция золя начинает протекать с заметной скоростью, называется критической. Величина критического потенциала для зольей многих веществ лежит в пределах 25—30 мв.

Когда электрокинетический потенциал выше, золи практически устойчивы, ниже — неустойчивы (коагулируют с возрастающей быстротой).

На рис. 90 представлено изменение скорости коагуляции в связи с изменением концентрации электролита в золе (а следовательно, и в связи с изменением дзета-потенциала). На оси абсцисс отложены концентрации электролита C , под которыми

приведены соответствующие им значения электрокинетического потенциала ζ в милливольты. На оси ординат отложены значения скорости коагуляции U .

Пусть концентрации электролита c_0 соответствует электрокинетический потенциал $\zeta=70$ мв. В данных условиях золь устойчив. Это конкретно заключается в том, что размеры частиц и количество их в единице объема золя (т. е. его частичная концентрация) с течением времени практически не изменяются.

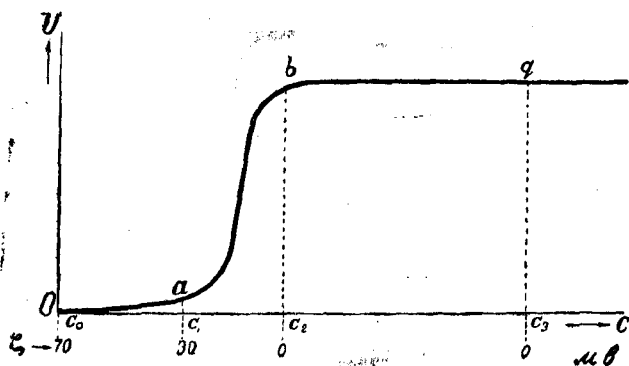


Рис. 90. Кривая зависимости между скоростью коагуляции и концентрацией электролита.

Мицеллы, участвуя в броуновском движении, могут сближаться между собой лишь до известных пределов, лежащих за границей сферы взаимного притяжения (аттракционной сферы), и отталкиваясь действием одноименных зарядов гранул, тотчас же расходятся в разные стороны. Благодаря этому первичные частички не могут слипаться в более крупные агрегаты, и процесса коагуляции нет. Скорость коагуляции практически равна нулю ($U=0$).

По мере прибавления малых, но все возрастающих количеств электролита скорость коагуляции постепенно и очень медленно возрастает (участок Oa на кривой). Концентрация c_1 электролита соответствует критическому потенциалу ($\zeta=30$ мв). В этой точке коагуляция золя протекает уже с заметной скоростью ($U=ac_1$). Малейшее увеличение концентрации электролита вызывает новое понижение дзета-потенциала, резко увеличивает скорость коагуляции (отрезок ab на кривой). Концентрация электролита c_2 соответствует изоэлектрическому состоянию золя ($\zeta=0$). Скорость коагуляции в этом случае достигает своей максимальной величины ($U=bc_2$). Дальнейшее увеличение концентрации электролита до c_3 , c_4 и т. д. не изменяет электрокинетический потенциал — величина ζ остается равной нулю (при условии отсутствия перезарядки гранул). Скорость коагуляции при этом также не изменяется (на рисунке участок кривой bq , идущий

щий параллельно оси абсцисс). В этом случае золь, как говорят, полностью астабилизирован: каждое столкновение частиц приводит к их слипанию.

В связи с указанным большое значение для процесса коагуляции приобретают следующие факторы.

1. Концентрация золя: чем выше частичная концентрация золя, тем чаще возможно столкновение частиц, приводящее к слипанию их, тем выше скорость коагуляции.

2. Скорость диффузии коллоидных частиц зависит от скорости их перемещения в процессе броуновского движения; чем выше эта скорость, тем чаще сталкиваются частицы тем быстрее протекает коагуляция. Отсюда же вытекает и ускоряющее действие на коагуляцию повышения температуры.

3. Радиус действия сил притяжения. Этот радиус очень мал (порядка размера самих частиц), но все же различен у частиц различных коллоидов (зависит от химических особенностей диспергированного вещества). Увеличение радиуса действия коллоидной частицы улучшает условия слипания их и тем самым способствует процессу коагуляции.

Для иллюстрации рассмотрим данные табл. 46, в которой приведена продолжительность полной коагуляции гидрозоль золота при действии на него в качестве коагулятора хлористого натрия в возрастающих концентрациях¹.

Таблица 46

Скорость коагуляции гидрозоль золота хлористым натрием

Концентрация NaCl в миллимолях/л	Продолжительность коагуляции в сек.	Концентрация NaCl в миллимолях/л	Продолжительность коагуляции в сек.
5	150	100	7
10	12	150	6
20	7,2	200	6—7
50	7	300	7,5
75	6,5	500	7

Из таблицы видно, что скорость коагуляции гидрозоль золота возрастает лишь до некоторой определенной концентрации коагулирующего электролита. Дальнейшее повышение концентрации уже не вызывает увеличения скорости коагуляции.

¹ При исчислении продолжительности процесса коагуляции началом его считается момент прибавления электролита к золю, а концом — полное осаждение коагулята (жидкость над осадком должна стать совершенно прозрачной) или же (в случаях неясной коагуляции) прекращение изменения какого-нибудь свойства коагулирующего золя (например, вязкости) во времени.

При старении золей, в особенности содержащих положительно заряженные коллоидные частицы, на поверхности золей самопроизвольно образуются пленки, состоящие из продуктов коагуляции дисперсной фазы. Толщина подобной пленки у золей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ достигает 4 *мд*. В то же время на основании данных ультрафильтрации и других наблюдений средний размер коллоидной частицы гидроокиси железа определен в 20—40 *мд*. Отсюда делают вывод, что коллоидные частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ имеют пластинчатую форму. Коллоидные частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ также имеют форму тонких пластинок.

§ 8. Правило Шульце—Гарди. Все электролиты, взятые в определенной концентрации, способны вызвать полную коагуляцию золей гидрофобных коллоидов. Эти концентрации в общем невелики. Например, для коагуляции золя сернистого мышьяка достаточная концентрация BaCl_2 , равная нескольким десятым долям миллимоля на 1 л*. При применении других электролитов требуются иные, но также невысокие концентрации.

Для того чтобы сравнить коагулирующее действие отдельных электролитов опытным путем, определяют ту самую малую концентрацию каждого из них, которая еще способна вызвать полное осаждение дисперсной фазы за определенный промежуток времени. Эту минимальную концентрацию называют порогом коагуляции или концентрацией коагуляции и выражают в миллимолях на 1 л золя (табл. 47). Этим концентрациям соответствует критическая величина дзета-потенциала, приблизительно равная ± 30 *мв*.

Процесс коагуляции обуславливается не электролитом в целом, а ионами определенного знака заряда. Согласно Гарди (1900) коагулирующее действие оказывают только ионы электролита, однозначные с противоионами, т. е. имеющие знак, противоположный грануле. Таким образом, в коагуляции гидрозоль сульфида мышьяка, гранулы которого заряжены отрицательно, главную роль будут играть катионы коагулятора. Наоборот, в процессе коагуляции гидрозоль гидрата окиси железа, гранулы которого имеют положительный заряд, основное значение будут иметь анионы коагулирующего электролита.

Шульце (1882) установил, что коагулирующее действие иона в большой степени зависит от валентности его. В табл. 47 приведены некоторые данные Фрейндлиха для двух золей: сернистого мышьяка (концентрация As_2S_3 1,85 г/л) и гидрата окиси железа (0,823 г/л).

Таблица показывает, что коагулирующая способность ионов растет с повышением их валентности, как это имеет место и при адсорбции (рассмотрено в предыдущей главе). Так, концентрация коагуляции золя As_2S_3 у одновалентных катионов (Na^+ и K^+) составляет около 50 миллимолей/л, у двухвалентных катионов (Ca^{++} и Ba^{++}) уже во много раз ниже — около 0,7 миллимоля/л, а для трехвалентных катионов (Al^{+++} и Ce^{+++})

* Концентрации обычно рассчитываются на суммарный объем золя и раствора электролита, прибавляемого для коагуляции.

Концентрация коагуляции c в миллимолях/л для зольей As_2S_3 и $Fe(OH)_3$

Золь As_2S_3 [гранула] ⁻			Золь $Fe(OH)_3$ [гранула] ⁺		
Электролит	Коагулирующий ион (катион)	c электролита	Электролит	Коагулирующий ион (анион)	c электролита
NaCl	Na ⁺	51	KCl	Cl ⁻	9,0
KCl	K ⁺	49,5	KNO ₃	NO ₃ ⁻	12,0
CaCl ₂	Ca ⁺⁺	0,65	K ₂ SO ₄	SO ₄ ⁼⁼	0,205
BaCl ₂	Ba ⁺⁺	0,69	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ⁼⁼	0,195
AlCl ₃	Al ⁺⁺⁺	0,093			
Ce(NO ₃) ₃	Ce ⁺⁺⁺	0,080			

еще ниже, уменьшаясь до сотых долей миллимоля/л. Аналогичные соотношения наблюдаются и для коагулирующих анионов. Если коагулирующее действие иона считать обратно пропорциональным концентрации c и принять коагулирующее действие катиона Na⁺ за единицу, то в отношении катионов Na⁺, Ca⁺⁺ и Al⁺⁺⁺ можно сделать следующее сопоставление:

Коагулирующие ионы (катионы)	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺
Валентность катионов	+1	+2	+3
Коагулирующее действие их	1	78	543

Приведенное сопоставление указывает на огромный рост коагулирующей способности ионов с повышением валентности их. Трехвалентные катионы в отдельных случаях могут действовать в 1000—1500 раз сильнее, чем одновалентные (при той же концентрации).

На основании изложенного можно сделать следующий обобщающий вывод, известный под названием правила Шульце — Гарди:

Коагулирующее действие оказывают лишь те ионы добавляемого электролита, которые имеют знак заряда, противоположный грануле; действие этих ионов-коагуляторов во много раз усиливается с повышением валентности их.

Для объяснения правила Шульце — Гарди приводится рис. 91, на котором изображена изотерма адсорбции в координатах Γ, c , где Γ — удельная адсорбция, выраженная в миллимолях ионов на 1 г коллоидно-дисперсной фазы (n — число ионов, а c — концентрация электролита в миллимолях на 1 л золя).

Рассмотрим в качестве примера золь сернистого мышьяка, гранулы которого несут отрицательный заряд. Возьмем в качестве ионов-коагуляторов катионы калия (например, в растворе KCl). Обозначим концентрацию коагуляции через c_1 . На чертеже этой концентрации будет соответствовать отрезок Oc_1 . Ко-

личество катионов K^+ , адсорбированное дисперсной фазой и вызывающее процесс коагуляции золя, выразится отрезком A_1c_1 . Пусть это количество содержит n частиц K^+ . Так как каждый единичный ион калия несет по одному заряду $(+1)$, то число зарядов, необходимое для приведения золя к критическому потенциалу, будет равно $+1 \cdot n = +n$. Если ионами-коагуляторами будут двухвалентные катионы (например, катионы Ca^{++}), то для получения $+n$ зарядов понадобится уже не n частиц, а

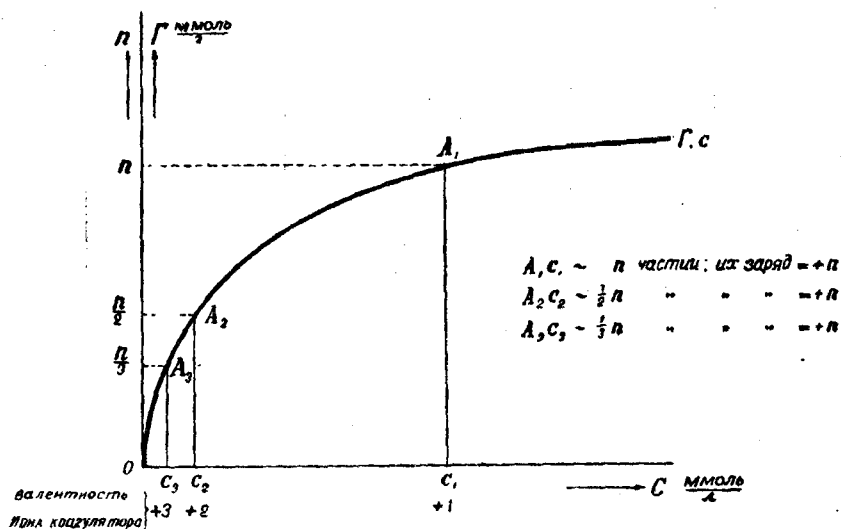


Рис. 91. Кривая G, c адсорбции ионов различной валентности.

вдвое меньше, т. е. $\frac{1}{2}n$. Такому числу ионов на изотерме G, c соответствует точка A_2 . Адсорбированное количество ионов в этом случае выразится отрезком A_2c_2 , причем $A_2c_2 = \frac{1}{2}A_1c_1$. Абсцисса Os_2 соответствует концентрации электролита с двухвалентным коагулирующим ионом. При применении в качестве коагулятора трехвалентных ионов (например, Al^{+++}) количество частиц, в сумме дающее $+n$ зарядов, будет равно $\frac{1}{3}n$. Это количество выразится отрезком A_3c_3 , причем ордината $A_3c_3 = \frac{1}{3}A_1c_1$. Абсцисса Os_3 и в данном случае выразит собой концентрацию коагуляции электролита с трехвалентным катионом. Непосредственно из чертежа видно, что отрезки Os_1, Os_2 и Os_3 , выражающие собой концентрации электролитов, различаются между собой гораздо более резко, чем валентности коагулирующих ионов, что и составляет сущность правила Шульце — Гарди.

Приведенное объяснение основано на адсорбционной теории коагуляции, предложенной Фрейндлихом. Согласно этой теории должен бы наблюдаться полный параллелизм между явлениями адсорбции ионов и коагуляцией золя, чего, как показали работы А. И. Рабиновича, нет. С другой стороны, целиком не оправдывается и электростатическая теория коагуляции Мюллера.

сводящая все изменения, происходящие при прибавлении электролита, к изменению толщины ионной атмосферы и связанного с этим изменением электрокинетического потенциала. Опыты, проведенные Рабиновичем и Фодиман, показали, что явления адсорбции при электролитной коагуляции имеют место. На основании своих исследований Рабинович дает теорию коагуляции коллоидов: при введении в систему электролита происходит не только сжатие ионной атмосферы электростатическими силами, но и замещение ионов (обменная адсорбция) в адсорбционном слое, особенно резко сказывающееся на изменении электрокинетического потенциала и стабильности коллоидной системы.

Б. В. Дерягин развивает теорию коагуляции лиофобных золей, в основе которой лежат два положения: представление о силах ван-дер-ваальсовского межмолекулярного притяжения и представление о силах отталкивания, возникающих при сближении коллоидных частиц, несущих одностипные двойные электрические слои. При этом представления, связывающие устойчивость коллоидных систем с величиной дзета-потенциала, считаются несостоятельными (известны случаи, при которых наступлению коагуляции предшествует не падение, а возрастание дзета-потенциала).

Вообще следует отметить, что единой общепринятой всеобъемлющей теории коагуляции в настоящее время еще не существует. Дальнейшие исследования в этой области обнаруживают все новые осложняющие обстоятельства. Так, теперь выяснено, что большую роль играют размер и форма коллоидных частиц. Установлена резкая неоднородность поверхности этих частиц, в особенности, если они имеют удлиненную форму. Отдельные участки поверхности такой частицы различаются между собой не только по величине, но, по-видимому, и по знаку потенциала, а также плотности заряда. Коллоидная частица приобретает характер своеобразного макродиполя (отмечается существование гигантских дипольных моментов на указанных частицах). В результате возникает неоднородная поверхностная гидратация частиц, вызывающая неоднородность граничных условий поверхности раздела коллоидная частица—дисперсионная среда. Требуется уточнения вопрос о влиянии состава (в особенности ионного) интермицеллярной жидкости как дисперсионной среды. Все эти и другие факторы еще недостаточно учтены в существующих теориях коагуляционных процессов в лиофобных коллоидных системах.

§ 9. Тиксотропия. Если к золю гидрата окиси железа прибавить какой-нибудь коагулирующий электролит (например, NaCl) в количестве, недостаточном для полной коагуляции золя, то вязкость золя начнет постепенно повышаться. С течением времени золь, если он не слишком разбавлен, превращается в сплошной студень (гель). Если полученный студень сильно встряхнуть, то он теряет свою прочность и снова приобретает прежнюю легкоподвижность, вязкость его уменьшается до величин, характерных для первоначального золя. Но стоит золь оставить в покое, как он через определенное время снова застудневает. Такое повторное застудневание и ожижение системы протекает изотермически, без изменения температуры. Указанное явление получило название тиксотропии¹.

Таким образом тиксотропию можно рассматривать как обратимый изотермический процесс:



причем превращение $\text{гель} \rightarrow \text{золь}$ осуществляется путем меха-

¹ От греческих слов *thixis* — трогать и *tropein* — меняться.

нического воздействия на систему (встряхивание, взбалтывание, перемешивание, действие ультразвуковых волн и т. д.).

Тиксотропия — явление, довольно распространенное. Оно наблюдается на золях гидратов окисей алюминия, хрома, золей двуокиси ванадия V_2O_5 и др. Гели, образуемые при застудневании золей подобных веществ и обратимо разжижаемые путем механического воздействия, называются тиксотропными. Замечено, что тиксотропные гели легче всего образуются у частиц нешарообразной (например, палочковидной) формы.

Явление тиксотропии наблюдается в относительно узкой области концентрации золя, а также электролита-коагулятора. Для обратимого (тиксотропного) застудневания требуется определенная величина дзета-потенциала, лежащая выше критической. В этом случае заряд коллоидных частиц, хотя и понижен (сравнительно с исходным золем), но еще в недостаточной степени для полной коагуляции золя. Причем в этих условиях уже становятся заметными силы взаимодействия между отдельными частицами дисперсной фазы, они образуют общую структурную сетку, каркас. При механическом размешивании связь между частицами дисперсной фазы разрушается, и тиксотропный гель переходит в золь. В состоянии покоя связи снова восстанавливаются (переход золя в тиксотропный гель) и т. д. Подобные превращения могут повторяться произвольное число раз.

Явление тиксотропии имеет место и у грубодисперсных систем.

§ 10. Пептизация. Осадок коллоида, получающийся при коагуляции, часто имеет студенистый характер, поэтому он получил название коагеля. Коагели многих веществ можно снова перевести в состояние золя путем обработки их определенными электролитами. Например, коагель гидроокиси железа можно перевести в золь, если осадок $Fe(OH)_3$ обработать водным раствором хлорного железа. После перемешивания гель образует раствор бурого цвета, характерный для золя $Fe(OH)_3$. Подобно $FeCl_3$ действуют так же растворы $AlCl_3$, HCl и тому подобные вещества. Процесс получения золя из не растворимого в данной жидкости вещества при помощи некоторого третьего компонента называется пептизацией. Вещество (третий компонент), способствующее образованию золя, называется пептизатором. Указанные выше соединения ($AlCl_3$, HCl , $FeCl_3$) могут служить примерами пептизаторов коагеля гидроокиси железа.

Процесс пептизации объясняют адсорбционными явлениями. Так, для перехода коагеля снова в золь необходимо вернуть коллоидным частицам заряды, потерянные ими (полностью или частично) при коагуляции. Это осуществляется сравнительно легко в связи с тем, что рыхло соединенные между собой в коагуляте первичные частицы не лишены способности избирательно ад-

адсорбировать потенциал-определяющие ионы электролита, применяемого в качестве пептизатора.

Как мы знаем, гранулы для коагуляции золя не должны быть разряжены обязательно до нуля. В связи с этим частицы, образующие хлопья осадка, обычно несут небольшой остаточный электрический заряд. При этом агрегат частиц, образующих коагулят, удерживается силами притяжения, превышающими отталкивающее действие указанных ослабленных одноименных зарядов частиц. При прибавлении же пептизатора (обычно растворимый в воде электролит) ионы определенного знака адсорбируются на внутреннюю «обкладку» двойного электрического слоя частиц коагеля. Вокруг частицы восстанавливается ионная (диффузная) атмосфера, в связи с чем возрастают электрокинетический потенциал и гидратация частиц. Таким путем постепенно восстанавливается нормальная структура мицеллы. При некотором определенном значении электрокинетического потенциала частиц, называемом критическим, силы отталкивания одноименных зарядов начинают преобладать над силами взаимного притяжения их (силами аттракции). Агрегаты частиц, образующие хлопья осадка, начинают распадаться: частицы разъединяются, и коагель снова переходит в золь¹.

Мы видим, что пептизация гидрофобных коагелей главным образом основывается на электростатических факторах. Однако большую роль играет и процесс гидратации. Так, адсорбированные ионы, а также ионогенные комплексы, которые диссоциируют на поверхности частиц, связывают индивидуально различные количества жидкости. Тем самым обеспечивается связь между твердой и жидкой фазами, необходимая для стабильности золя, получаемого путем пептизации.

В общем следует отметить, что оба фундаментальных процесса (зарядка частиц и их гидратация) играют огромную роль при пептизации: в отдельных случаях больше один из них, а в иных случаях — другой.

Картину разделения частиц коагулята при пептизации Зигмонди непосредственно наблюдал под ультрамикроскопом на коллоидной гидроокиси железа. При прибавлении раствора FeCl_3 (пептизатор) от осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отделялись частицы, которые немедленно начинали совершать броуновское движение. По мере повышения концентрации пептизатора крупные частицы на глазах наблюдателя распадались на более мелкие, из которых каждая совершала самостоятельное и притом соответственно более интенсивное броуновское движение.

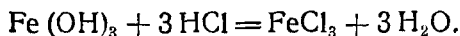
Сопоставляя пептизацию и коагуляцию коллоидов между собой, можно считать, что оба указанных процесса являются взаимно обратными (табл. 48).

¹ Следует иметь в виду, что критический потенциал пептизации не совпадает с подобным потенциалом коагуляции. Обычно величина критического потенциала пептизации лежит несколько выше, чем величина критического потенциала коагуляции, что связано с затратой энергии на разъединение частиц коагулята при пептизации.

Сопоставление процессов коагуляции и пептизации

При коагуляции	При пептизации
1. Заряд коллоидных частиц понижается	1. Заряд частиц коагеля повышается
2. Нормальная структура мицеллы нарушается: диффузная ионная атмосфера исчезает, гидратация частиц резко понижается	2. Нормальная структура мицеллы восстанавливается: появляется диффузная ионная оболочка, восстанавливается гидратация частиц, обеспечивающая необходимую для стабильности золь связь между твердой фазой и дисперсионной средой (жидкостью)
3. Силы притяжения частиц начинают превышать силы взаимного отталкивания одноименных зарядов, лежащих ниже критического потенциала коагуляции	3. Силы взаимного отталкивания частиц, одноименно заряженных выше критического потенциала пептизации, начинают превышать силы притяжения
4. Частицы слипаются в агрегаты, образуются хлопья: золь переходит в коагель	4. Агрегаты частиц (хлопья коагулята) распадаются, частицы коагеля разъединяются: коагель снова переходит в золь
5. Броуновское движение частиц, вследствие их укрупнения, прекращается	5. Броуновское движение коллоидных частиц восстанавливается

Пептизация, как и коагуляция гидрофобных зольей, не затрагивает глубинных масс ядра коллоидных частиц. Эти процессы протекают лишь в тончайших слоях (порядка молекулярных размеров) на границе коллоидная фаза—жидкость. Поэтому здесь не наблюдается стехиометрических соотношений, характерных для обычных химических реакций: для пептизации, как и для коагуляции, большей частью требуются весьма незначительные количества электролитов по сравнению с количеством осадка, переводимого в коллоидный раствор. Например, для пептизации коагеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ соляной кислотой необходимы лишь сотые, даже тысячные доли того количества HCl , которое потребовалось бы для растворения осадка согласно уравнению



Различают адсорбционную и диссолюционную пептизацию.

Адсорбционная пептизация в чистом виде характеризуется полным отсутствием каких-либо химических процессов между пептизируемым веществом и пептизатором, например, диспергирование животного

угля органическими основаниями или кислотами, пептизация нерастворимого в воде белкового вещества глобулина нейтральными солями щелочных металлов.

Диссолюционная пептизация охватывает собой случаи, когда процесс пептизации сопряжен с химической реакцией поверхностно расположенных молекул коллоидных частиц. При этом образуется растворимый в воде электролит (ионогенный комплекс), играющий роль пептизатора. Ионы пептизатора одного знака остаются связанными (адсорбционными или за счет химических связей) с частицами коагеля, а ионы другого знака участвуют в образовании диффузного слоя. Таким образом, процесс диссолюционной пептизации состоит из двух фаз: а) образование путем химической реакции растворимого электролита-пептизатора и б) адсорбционное взаимодействие коагеля с пептизатором, приводящее к образованию мицелл и пептизации геля.

Примерами диссолюционной пептизации могут служить пептизация гидрооксидов металлов кислотами (пептизация гидроксида железа соляной кислотой), пептизация геля оловянной кислоты щелочами и др.

Необходимо сказать, что процесс пептизации во многих случаях имеет смешанный характер. Вообще, адсорбционная пептизация в чистом виде — явление, по-видимому, довольно редкое.

§ 11. Факторы, влияющие на пептизацию. Пептизация, как процесс растворения коллоидов, зависит от особых факторов, с которыми не приходится иметь дело при растворении кристаллоидов в воде. Рассмотрим важнейшие из этих факторов.

1. Структура осадка. Структура осадка (коагулята) играет очень важную роль. Наиболее легко пептизируются свежесаживаемые, сильно гидратированные осадки. Значительные жидкостные оболочки вокруг отдельных частиц, сохраняющиеся в агрегатах — хлопьях коагулята, предохраняют частицы от плотного соединения друг с другом. Пептизатор легко вызывает разъединение рыхло связанных между собой частиц коагеля и распад его. Особенно легко пептизируются студнеобразные коагуляты (например, коагели кремниевой, вольфрамовой кислот, гидрозоль гидрооксидов многих металлов и др.).

2. Возраст геля. Процессы старения коагеля отрицательно влияют на пептизируемость его. Это связано с тем, что коагель по мере старения уплотняется. В нем могут возникнуть процессы внутренней перекристаллизации, приводящие к образованию крупных массивных кристаллических частиц, по размерам значительно превосходящих коллоидную степень дисперсности. Пептизаторы уже не в состоянии диспергировать такие компактные частицы. В связи с этим способность к пептизации у старых осадков может вовсе исчезнуть. Аналогично ведут себя плотные, высушенные, сильно дегидратированные коагели. Иногда такие массы удается пептизировать, прибегая к химическим воздействиям, например переменной обработкой кислотами и щелочами. Так, оловянная кислота, не содержащая влаги, может быть пептизирована путем кипячения ее с едкими щелочами. Далее, прокаленная окись железа пептизируется кремниевой кислотой, содержащей силикат натрия, и т. д.

3. Влияние соотношения количеств пептизатора и осадка. Количество осадка (коагеля), переходящее при пептизации в золь, в большой степени зависит от количественных соотношений между осадком и пептизатором. Рассмотрим это для следующих двух случаев: а) одинаковые количества осадка пептизируются возрастающими количествами пептизатора и б) возрастающие количества коагеля обрабатываются одним и тем же количеством пептизатора.

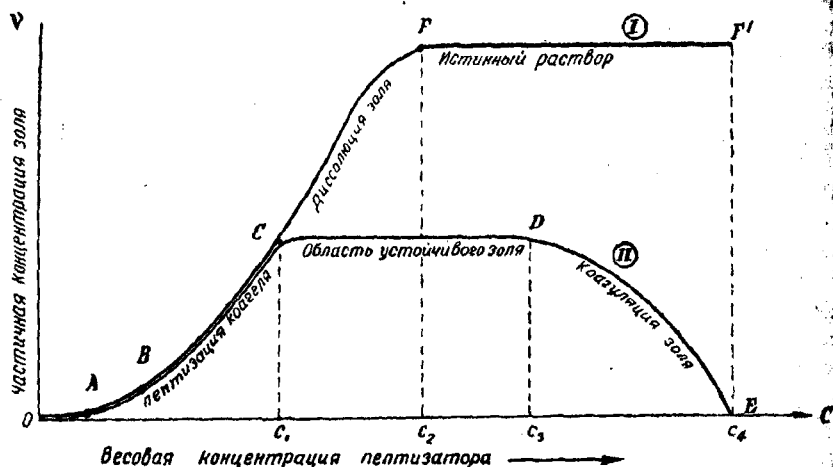


Рис. 92. Диаграмма пептизации:

I — ход диссолюционной пептизации; II — ход адсорбционной пептизации; y — частичная концентрация золя; c — весовая концентрация пептизатора.

а) Влияние концентрации пептизатора. Последовательность явлений, протекающих при обработке одинаковых количеств коагеля возрастающими количествами пептизатора, схематически представлена в табл. 49 и на рис. 92*. На таблице сбоку отмечены стадии, приблизительно соответствующие этим же стадиям на кривой.

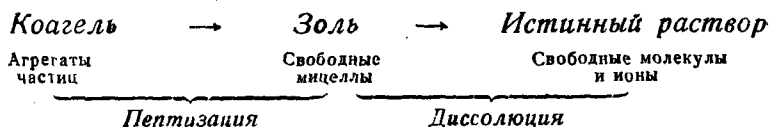
При наличии малых количеств пептизатора адсорбция его коагелем мала, и пептизации осадка еще нет (золь не образуется). Это — как бы подготовительная стадия; ей на рисунке соответствует отрезок OA . При увеличении концентрации пептиза-

* В качестве характеристики протекания процесса пептизации на рисунке дано изменение частичной концентрации получающегося золя. Указанный процесс можно также количественно характеризовать и по изменению весовой концентрации коллоидного раствора. Однако при более глубоких стадиях пептизации может наступить момент, когда суммарная масса частиц, заключающихся в единице объема золя, не изменяется, а количество их продолжает возрастать (распад частиц высших порядков на первичные). Поэтому изменение частичной концентрации характеризует процесс пептизации более глубоко. Это особенно важно при прослеживании указанного процесса вплоть до образования истинного раствора (рис. 92, кривая I).

тора адсорбция его коагелем возрастает, потенциал частиц становится достаточным, начинается пептизация осадка. Вначале образуется мутный золь, содержащий частицы высших порядков (агрегаты) — участок *AB* на кривой. Весовая и частичная концентрация образующегося золя при этом возрастает. При большем количестве пептизатора агрегаты постепенно начинают распадаться на первичные частицы. Весовая концентрация золя уже не изменяется, но частичная — непрерывно возрастает (участок *BC*), так как растет дисперсность золя¹. Протекает как бы скрытый период пептизации, по своему характеру противоположный скрытому периоду коагуляции. Наконец, все агрегаты распадаются: золь содержит только первичные частицы. Частичная концентрация золя достигает максимума, который с повышением концентрации пептизатора уже не изменяется. Этому соответствует на кривой *II* участок *CD*, идущий параллельно оси абсцисс. При сильном повышении концентрации пептизатора может возникнуть коагуляция вследствие сжатия ионной атмосферы вокруг мицеллы и понижения дзета-потенциала (участок *DE*).

В случае химического взаимодействия между коагелем и пептизатором процесс диспергирования продолжается непрерывно, до полного растворения золя с образованием истинного раствора. При этом и частичная концентрация дисперсной системы также непрерывно возрастает (участок *CF* на кривой *I*). Процесс полного растворения коагеля с образованием истинного раствора назван **диссолюцией**.

Частичная концентрация истинного раствора, полученного путем диссолюции коагеля, с дальнейшим повышением концентрации пептизатора уже не изменяется (на кривой *I* участок *FF'*, параллельный оси абсцисс). Последовательность процессов, протекающих при растворении коллоидов, можно представить следующей схемой:

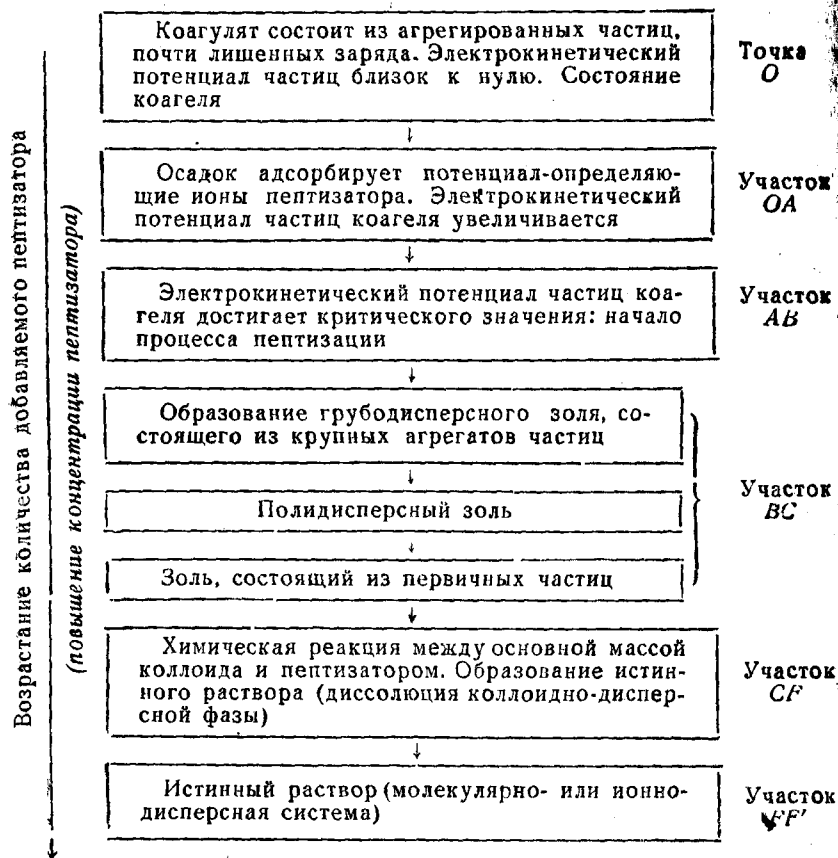


Таким образом, кривая *I* на рис. 92 дает типичную картину протекания диссолюционной пептизации, а кривая *II* — адсорбционной пептизации.

Максимальная дисперсность золь, получаемых при адсорбционной пептизации, большей частью предопределяется степенью дисперсности первичных частиц, образующих хлопья коагеля. При пептизации в этом случае лишь восстанавливаются подобные же мицеллы, какие содержались в первоначальном золе, коагуляцией которого получен данный осадок.

¹ Частичная концентрация золя может одновременно служить и характеристикой степени дисперсности коллоидной фазы (при постоянной весовой концентрации золя).

**Последовательность стадий пептизации коагеля по мере
повышения концентрации пептизатора
(при постоянном количестве коагеля)**



Это доказывается тем, что частичная концентрация золя и дисперсность частиц при адсорбционной пептизации не изменяется после повторной коагуляции и пептизации этих золей.

При диссолюционной же пептизации, в результате химического взаимодействия между коагелем и пептизатором, граница дробления частиц, как мы видели, выходит из области коллоидов и достигает молекулярной и ионной степеней дисперсности.

б) *Влияние относительного количества осадка.* Гей-Люссак установил для кристаллоидов, что концентрация насыщенного раствора при данной температуре не зависит от количества вещества, взятого для растворения (правило Гей-Люссака). Это правило при явлениях коллоидного растворения оказалось не-

действительным. Зависимость, выведенная для них, названа «правилом осадка». Сущность этого правила состоит в следующем: 1) коллоидное растворение, в отличие от истинного, зависит от количества пептизируемого вещества; 2) при постоянном количестве пептизатора пептизируемость коагеля по мере увеличения его количества сначала возрастает, достигая максимума, а затем снова падает до нуля (рис. 93). Таким путем протекает, например, пептизация коагеля AgJ при применении в качестве пептизатора йодистого калия.

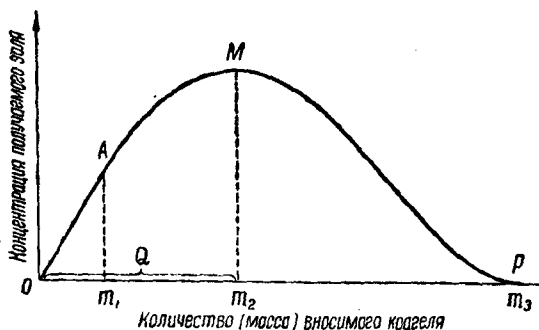


Рис. 93. Кривая «правила осадка»:
А—точка перехода диссольюции в пептизацию;
М—пептизация достигает максимума.

Правило осадка действительно только в некоторых границах концентраций пептизатора. Это правило объясняют тем, что удельная адсорбция при данном количестве адсорбтива зависит от количества адсорбента. Следовательно, по мере возрастания массы вносимого коагеля при одном и том же количестве пептизатора доля последнего, адсорбируемая осадком на единицу поверхности его, будет уменьшаться.

Обозначим через Q количество коагеля, которое еще может быть в пределе переведено в золь действием данного количества пептизатора. Если в раствор вводить количества коагеля, возрастающие от нуля до Q , то коагель будет полностью пептизирован, так как в системе содержится пептизатора больше, чем это требуется для заряда всех частиц осадка. Концентрация получаемых при этом золь быстро возрастает (участок OM на кривой). Если же масса вносимого коагеля превосходит Q , то данного количества пептизатора уже будет недостаточно для растворения всего осадка. Потенциал, достаточный для перехода в золь, получают теперь уже не все частицы осадка, а лишь некоторая доля их, и в результате пептизируемость коагеля и концентрация получаемых золь уменьшаются (правая часть кривой). Когда осадка много, то пептизатора недостаточно для того, чтобы дзета-потенциал частиц коагеля мог подняться до величины, необходимой для растворения коллоида. В

этом случае весь пептизатор адсорбирован осадком, но пептизации коагеля не будет наблюдаться (точка P на кривой).

Из правила осадка вытекают некоторые следствия.

1. Состав и дисперсность золь, получаемых при различном соотношении между количествами коагеля и пептизатора, неодинаковы: чем больше осадка при данном количестве пептизатора, тем менее дисперсен золь (содержит частицы высших порядков).

2. Коагуляцию золь возможно вызвать прибавлением к нему геля, пептизацией которого был получен данный золь. Например, коагуляцию золя $Al(OH)_3$ можно вызвать внесением в него избытка геля этого вещества или же геля другого аналогичного гидрата окиси, например $Fe(OH)_3$.

Выше говорилось об адсорбционной пептизации. При диссолюционной пептизации процесс вначале идет иначе. В качестве примера рассмотрим, как протекает пептизация геля $Fe(OH)_3$ соляной кислотой. При малых количествах геля («осадка») происходит полная его диссолюция соляной кислотой, при этом вначале образуется $FeCl_3$, а затем (при увеличении количества осадка) $FeOCl$. Концентрация раствора в этом случае будет возрастать за счет накопления указанных продуктов диссолюции коагеля. Подобный процесс будет идти, например, до точки A на кривой (см. рис. 93). Отрезок Om_1 на абсциссе соответствует тому предельному количеству осадка, которое еще может быть целиком химически разложено (подвергнуто диссолюции) данным количеством HCl . Далее уже идет процесс диссолюционной пептизации, причем непосредственным пептизатором здесь является продукт химического взаимодействия геля гидроокиси железа с HCl , т. е. $FeOCl$. Начиная с этого момента (отмечен точкой A на кривой) по мере увеличения количества осадка оба типа пептизации (адсорбционной и диссолюционной) протекают аналогично и могут быть выражены отрезком кривой AMP .

Известны исключения из правила осадка. Следует также заметить, что не всегда правило осадка может сводиться к явлениям адсорбции пептизатора. Возможны случаи, когда и другие факторы определяют зависимость пептизации от количества осадка.

3. Влияние механического воздействия. Встряхивание, перемешивание и тому подобные механические воздействия, как правило, благоприятствуют пептизации.

4. Влияние температуры. Процесс пептизации, связанный с разъединением частиц коагеля, имеет отрицательный температурный эффект. В связи с этим скорость пептизации, в согласии с принципом Ле-Шателье, с повышением температуры, как правило, возрастает. Зависимость между максимальным количеством пептизированного коагеля и температурой более сложна.

Здесь в большой степени сказывается природа компонентов дисперсной системы.

§ 12. Пены. Пены — это своеобразные системы. В пене нет свободных дисперсных частиц или капелек, как в суспензиях или эмульсиях. Дисперсная фаза (газ) характеризуется низкой степенью дисперсности: в пене сравнительно крупные пузырьки газа разделены тонкими жидкостными прослойками с образова-

нием ячеистопенчатой структуры — каркаса. При этом газовая фаза может составлять 99 и более процентов всего объема пены. Все прослойки жидкости (пленки) образуют непрерывную фазу (дисперсионную среду), а газ является дисперсной фазой. В связи с этим пену можно рассматривать как грубодисперсную концентрированную эмульсию газа в жидкости или же как пластинчато-деформированную жидкость в газе. Гетерогенность и агрегативная неустойчивость пен приближают их к коллоидным системам.

Все жидкости обладают той или иной пенообразующей способностью. Однако устойчивость образовавшейся пены весьма различна (от долей секунды до многих суток). Наименьшая стойкость пены (по продолжительности существования приближающаяся к нулю) наблюдается у чистых жидкостей с малой вязкостью. В этом отношении нет существенных различий между жидкостями с большим или малым поверхностным натяжением (вода и бензол). Для получения устойчивой пены в системе жидкость—газ необходимо присутствие третьего компонента. Вещества, находящиеся в жидкости или прибавляемые к ней и повышающие устойчивость пены, называют стабилизаторами пены. Таким образом, пены являются системами минимум трех компонентными: жидкость, газ и стабилизатор пены. Сказанное обобщает пены с коллоидными системами.

Пена качественно отличается от суспензий и эмульсий тем, что обладает механическими свойствами, приближающими эту систему к твердым телам. Так, если пена достаточно стойкая, не разрушается за время наблюдения, то прочность ее можно измерять по размерам упругих деформаций. Некоторые виды пен обладают значительной механической прочностью, например пеногипс, пенобетон. Хлеб также относится к категории пен и обладает рядом механических характеристик твердого тела.

Пена может быть получена двумя принципиально различными способами: конденсационным и дисперсионным. Конденсационным путем образуется, например, пивная пена, пена шипучих вин, газированной воды. В указанных объектах жидкая фаза тем или иным путем предварительно насыщается углекислым газом под давлением. При снятии этого давления (например, при откупоривании бутылки пива или какого-нибудь игристого вина) внутри жидкости самопроизвольно образуются пузырьки газа. Пока эти пузырьки рассеяны в толще жидкости, они образуют с ней типичную эмульсию. Затем пузырьки быстро всплывают к поверхности. Концентрация дисперсной фазы (газа) возрастает, жидкая фаза приобретает пластинчатую структуру. Количество переходит в качество — образуется пена как своеобразная коллоидная система. Пенная структура хлеба также создается конденсационным способом.

Дисперсионный метод получения пены состоит в механическом раздроблении (диспергировании) воздуха в той или иной

жидкости. Это может быть осуществлено различными способами, в частности следующими.

Пневматический способ. Воздух пропускают через слой жидкости. Пузырьки воздуха, проходя через жидкость, скапливаются вверху в виде пены.

Способ взбалтывания в закрытом сосуде. Определенное количество жидкости взбалтывают в закрытом цилиндре в течение некоторого времени (или встряхивают определенное число раз). После этого определяют высоту образовавшейся пены.

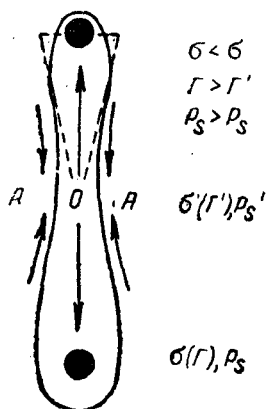


Рис. 94. Схема кинетического стабилизирующего действия адсорбционных слоев.

Способ «взбивания» жидкости с воздухом при помощи того или иного механического приспособления.

П. А. Ребиндер указывает, что проблему образования, устойчивости и разрушения пены необходимо рассматривать на основе учения о поверхностных слоях и в аспекте кинетической теории.

Продолжительность существования пузырька пены (двусторонней пленки жидкости, рис. 94) зависит от трех различных факторов:

1) стекания жидкости под влиянием силы тяжести;

2) всасывания жидкости из более тонких центральных участков к краям пленки, обладающим большей толщиной, в так называемые треугольники Гиббса (один из них отмечен на рисунке пунктиром);

3) перемещения жидкости в направлении, обратном указанному, под влиянием разности двумерных давлений.

Первый из этих факторов не является основным. Гораздо более важен второй. Действие его основано на следующем.

В областях перехода от более тонких участков к участкам большей толщины (т. е. от AA в обе стороны) поверхность пленки вогнута и жидкость под ней находится под некоторым давлением, обозначаемым P_s . В центральных же участках поверхность пленки плоская и жидкость под ней находится под давлением, обозначаемым $P_{пл}$. При этом

$$P_{пл} > P_s \text{ и } P_{пл} - P_s = P_c,$$

где P_c — капиллярное давление под вогнутым мениском в узкой трубке, смачиваемой данной жидкостью.

Внутри пленки под влиянием указанной разности давлений возникает ток жидкости от O в обе стороны по направлению к треугольникам Гиббса (на рисунке это обозначено стрелками.

помещенными внутри пленки). В результате пленка утоньшается. При отсутствии на поверхности адсорбционного слоя достаточной прочности это может привести к разрыву пленки: пузырьки пены начинают лопаться, происходит коалесценция — пена разрушается.

Иная картина наблюдается при наличии адсорбционного поверхностного слоя, достаточно далекого от насыщения (третий фактор из числа указанных выше).

При утоньшении пленки поверхность центральной ее части быстро увеличивается. Количество же поверхностно активного вещества на указанном участке, в силу замедленной диффузии, изменяется мало. Вследствие этого поверхностная концентрация поверхностно активного вещества местно убывает. В результате этого в тонких местах пленки адсорбция уменьшается от Γ до Γ' . Поверхностное натяжение соответственно возрастает от σ до σ' . Создается разность двухмерных давлений $P_s - P_s' > 0$, под действием которой возникает ток жидкости в направлении от толстых (краевых) областей пленки к тонким (соответствующие стрелки на рисунке помещены снаружи пленки). Таким образом, здесь получается как бы «подпитывание» тонких мест пленки жидкостью, что равносильно уменьшению скорости всасывания последней в треугольники Гиббса. Таким путем местная разность двухмерных давлений препятствует утоньшению пленки, тем самым являясь фактором, повышающим устойчивость пены.

Как видно из изложенного, рассмотренный фактор стабилизации пен зависит от скорости как двухмерной, так и объемной диффузии поверхностно активного вещества и, следовательно, по существу является кинетическим.

Далее, адсорбционные слои оказывают стабилизирующее действие тем, что они обладают определенными структурно-механическими свойствами (структурной вязкостью, упругостью и механической прочностью). Это препятствует агрегированию и коалесценции пузырьков пены. Адсорбционно-сольватные слои, обладающие упругостью и механической прочностью, образуются сильными пенообразователями.

Наряду с кинетическим и структурно-механическим факторами стабилизации пен следует указать еще на один важный фактор стабилизации, изученный Б. В. Дерягиным. Это — термодинамическая устойчивость тонких прослоек жидкости между частицами дисперсной фазы или пузырьками пены.

Суть рассматриваемого фактора стабилизации дисперсных систем состоит в следующем. Представим себе две твердые дисперсные частицы, помещенные в некоторую жидкость. Поверхность частиц лиофильна по отношению к данной жидкости. В результате этого частицы покрыты адсорбционно-сольватными слоями толщиной h . Если такие частицы медленно сближать (при этом прослойка жидкости между ними уменьшается), то такое сближение до известных пределов будет протекать без из-

менения свободной энергии системы. Но, начиная с расстояния, равного $2h$, между частицами появляются силы отталкивания, являющиеся результатом молекулярного сцепления жидкой среды с поверхностью частиц (расклинивающее давление тонких слоев по Дерягину). Чем выше лиофильность дисперсной фазы, тем значительнее положительное расклинивающее давление или толщина сольватных оболочек, тем выше устойчивость системы. Однако термодинамический фактор, как правило, достаточен лишь для разбавленных дисперсных систем, так как с ростом концентрации растет число возможных соударений частиц дисперсной фазы, при которых расклинивающее давление сольватных слоев преодолевается, наступает коагуляция (коалесценция). Поэтому концентрированные дисперсные системы (в том числе и пены) можно эффективно стабилизировать лишь путем образования гелеобразно структурированных адсорбционных слоев лиофильных коллоидов и полукolloидов.

По молекулярной природе пенообразователи являются веществами поверхностно активными. По мере удлинения углеводородной цепи в молекуле поверхностно активного вещества возрастают механические свойства образуемых ими адсорбционных слоев. В связи с этим повышается и стабилизирующее действие этих веществ на пены.

П. А. Ребиндер разделяет пенообразователи на две группы: слабые и сильные. К числу первых относятся вещества, образующие с водой молекулярно-дисперсные, неколлоидирующиеся системы (спирты, органические кислоты, амины, фенолы). Их пенообразующая способность возрастает с повышением поверхностной активности и обусловлена именно ею. Адсорбционные слои пенообразователей этой группы не обладают сколько-нибудь повышенными механическими свойствами. Время существования пены в растворах, содержащих пенообразователи первой группы, обычно не превышает нескольких минут или, чаще нескольких десятков секунд.

Сильные пенообразователи характеризуются тем, что в водной среде они образуют коллоидные или полукolloидные растворы. Это—вещества, образующие коллоидные частицы при повышении концентрации, а при малых концентрациях дающие истинные растворы. Сюда относятся белковые вещества, сапонины. Стойкость пены, получаемой при участии пенообразователей второй группы, зависит не столько от их поверхностной активности, как от того, насколько прочна образующаяся адсорбционная пленка. Даже при сравнительно небольшой поверхностной активности пенообразователи второй группы дают весьма устойчивую пену. Последнее объясняется высокой вязкостью или прочностью (жесткостью) адсорбционных слоев, образуемых этими веществами. Поэтому лучшими стабилизаторами пен являются высокомолекулярные вещества, способные к гелеобразованию. Эти вещества с водой образуют гидрофильные колло-

идные системы. В объеме жидкости при малой концентрации стабилизатора они дают лиозоль (неструктурированный коллоидный раствор). В адсорбционном же слое, вследствие повышения концентрации стабилизатора, образуется лиогель. Коллоидизация пенообразователя второй группы в адсорбционных слоях превращает их в толстые коллоидные гелеобразные пленки, сильно гидратированные (двухмерные гели). Такой гелеобразный адсорбционный слой понижает скорость утоньшения пленок, тем самым предохраняя пузырьки пены от взаимного слияния (коалесценции). Этот же слой создает упругий каркас, сообщающий пене определенные физико-механические свойства твердого тела.

Можно различать отдельные фазы возникновения, развития, старения и разрушения пены. Механизм зарождения пены состоит в том, что в жидкости конденсационно либо дисперсионно возникают пузырьки газа. На границе газ—золь появляется более или менее прочный адсорбционный слой, вместе с которым пузырек поднимается кверху. Совокупность подобных пузырьков образует шапку пены. Образовавшаяся пена изменяется во времени. Сначала жидкостные пленки вследствие процесса гелеобразования крепнут. Стойкость пены возрастает. Она становится максимальной при достижении оптимальных структурно-механических свойств гелеобразных адсорбционных прослоек. Затем наступает синерезис гелеобразных пленок. Жидкость, заключенная между двумя поверхностными слоями (внутренним и внешним), начинает вытекать как под действием силы тяжести, так и под высасывающим действием поверхностного натяжения. Скорость стекания жидкости зависит также от ее вязкости. В толще пены остается все меньше жидкости, пена становится все более и более сухой (тощей). Пленки, разделяющие пузырьки газа, утоньшаются и в самых слабых местах начинают лопаться. Происходит укрупнение пузырей (коалесценция). При этом верхние пузырьки лопаются в первую очередь и стекающей из их пленок жидкостью питают нижние слои. Нижние пузырьки пены в связи с этим живут дольше. Наконец (при недостаточной прочности пленки), стенки и последних пузырьков, будучи не в состоянии выдержать внутреннее давление газа, лопаются — пена разрушается.

Указанный процесс характерен для всех пен. Пены — системы термодинамически неустойчивые. Причина этой неустойчивости лежит в характере изменения поверхностной энергии системы при пенообразовании — процессе, сопровождающемся увеличением поверхности раздела фаз газ—жидкость и возрастанием избытка свободной поверхностной энергии. В связи с этим, в соответствии с принципом минимума свободной энергии, пены являются дисперсными системами, не находящимися в равновесии. Процессы, самопроизвольно протекающие в пенах, односторонни и идут в сторону коалесценции, связанной с уменьше-

нием поверхностной энергии. Устойчивое состояние соответствует полной коалесценции, т. е. расслоению системы с превращением ее в две объемные фазы (слоя жидкости и газа) с минимальной поверхностью раздела.

В качестве меры устойчивости пен может служить время, протекающее с момента окончания пенообразования до появления «зеркала» — свободной, не покрытой пузырьками поверхности жидкости, т. е. продолжительность существования определенного объема или столба пены. Устойчивость пены можно количественно характеризовать продолжительностью существования отдельного пузырька, называемого «элементарной пеной». Можно также измерять утоньшение пленки по интерференционным полосам и время от момента образования до разрыва пленки дисперсионной среды (пленка образуется в замкнутом платиновом кольце). Наконец, отметим, что А. М. Смирнова и П. А. Ребиндер разработали новый метод исследования прочности пленок — по измерению наибольшей длины пленки (до разрыва), вытягиваемой с постоянной скоростью. Этот метод позволяет исследовать малоустойчивые пленки.

Увеличение размера пузырьков понижает стойкость пены. Обратное действует введение в жидкость веществ, способных к студнеобразованию в пленках (например, агара). Устойчивость пены повышается, если она находится в атмосфере насыщенного пара пенообразователя (свободное испарение жидкости вызывает падение устойчивости пены). Наиболее устойчивы пены, находящиеся в замкнутом пространстве. Большое значение имеет также диаметр сосуда, в котором получена пена, т. е. площадь раздела пена — пар, с уменьшением диаметра сосуда устойчивость пены возрастает.

Пенообразующая способность стандартно приготовленных коллоидных экстрактов может служить методом исследования сырья и процессов пищевой промышленности.

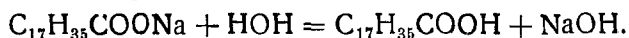
Необходимо отметить, что понятие «пенообразующая способность» охватывает два взаимно противоположных процесса. При пропускании воздуха одновременно происходит образование и разрушение пены, устанавливается определенное равновесие, соответствующее некоторому постоянному объему, называемому динамическим объемом пены.

Для образования и одновременного разрушения пены большое значение имеют количество и скорость пропускания воздуха. При неограниченном и медленном пропускании воздуха процесс разрушения пены ярко выражен. Быстрое пропускание небольшого объема воздуха замедляет процесс разрушения. Стойкую пену, не разрушающуюся довольно долго даже после прекращения пропускания воздуха, можно получить при достаточной концентрации стабилизатора пены.

§ 13. Моющее действие мыла. Пептизация находит широкое применение на практике. Метод пептизации является одним из

наиболее распространенных для получения коллоидных растворов и служит для приготовления гидрозолей различных веществ (гидроокисей металлов, некоторых красителей, сульфидов и т. д.), а также ряда суспензий. Моющее действие мыла, имеющее огромное практическое значение, также связано с процессом пептизации.

Мыло, как известно, представляет собой сплав натриевых или калийных) солей высших жирных кислот. Указанные соли в водных растворах подвергаются гидролизу, например стеариновокислый натрий:



Так как при этом наряду со слабой кислотой ($C_{17}H_{35}COOH$) образуется сильная щелочь ($NaOH$), то водные растворы мыл обладают щелочной реакцией.

Ранее предполагали, что в основе моющего действия мыл именно и лежит щелочная реакция их растворов. Однако этому противоречит тот факт, что чистая щелочь сама по себе обладает меньшей моющей способностью, чем мыло, и не в состоянии отмыть такие загрязнения, как сажа. В настоящее время доказано, что моющее действие мыла — явление очень сложное, в котором главную роль играют пептизация и стабилизация дисперсных загрязнений в виде суспензии и эмульсии.

Соли, входящие в состав мыла, представляют собой электролиты, крупные анионы которых хорошо адсорбируются частицами грязи (например, сажи). Последние благодаря этому приобретают одноименный электрический заряд и пептизируются. Механическое воздействие, например растирание (стирка белья), способствует этому процессу. Мыла принадлежат к числу поверхностно активных веществ. В связи с этим частицы загрязнений, окруженные адсорбированными анионами мыл, в свою очередь адсорбируются по поверхности раздела жидкость—газ и переходят в те жидкостные пленки, которые окружают пузырьки воздуха в мыльной пене. Это дает возможность смывать загрязнения водой вместе с пеной. Следовательно, пенообразующая способность мыл также является важным фактором их моющего действия.

Щелочная реакция мыльных растворов приобретает большое значение при отмывании загрязнений, имеющих характер жиров (омыление жиров). Прибавка соды или поташа (например, в виде щелока) умягчает воду и способствует процессу омыления.

Важной народнохозяйственной проблемой является замена пищевых жиров, идущих на технические цели, синтетическим сырьем. В связи с этим в настоящее время у нас обращено большое внимание на получение синтетических моющих средств на основе окисления парафинов, а также использования отходов переработки нефти.

Синтетические продукты отличаются высокой моющей способностью, не зависящей от жесткости воды. Изготовление их сохраняет для народного хозяйства тысячи тонн пищевых жиров.

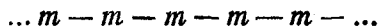
ЗОЛИ ГИДРОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДОВ

§ 1. Высокомолекулярные вещества. По размерам своих молекул вещества могут быть разделены на низкомолекулярные и высокомолекулярные, хотя резкой границы между теми и другими, конечно, нет.

К числу низкомолекулярных относятся такие вещества, как H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, As_2S_3 , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и т. п. Масса молекул этих веществ выражается десятками и обычно не превышает нескольких сот кислородных единиц. Низкомолекулярные вещества, истинно растворимые в воде, коллоидных систем не образуют; нерастворимые же могут образовать с непременным участием стабилизатора.

К числу высокомолекулярных относят вещества, молекулярный вес которых превосходит 10 000 и может достигать многие сотни тысяч химических единиц атомной массы. Такие молекулы-гиганты принято называть макромолекулами (макрос—по-гречески огромный, большой). К числу высокомолекулярных относятся многие природные вещества (белки, каучук, углеводы), а также ряд искусственно получаемых (разнообразные пластические массы, синтетический каучук и др.).

Макромолекулы обычно имеют цепеобразное строение. В этой цепи многократно повторяется определенная группа атомов, которая представляет собой как бы отдельное звено цепи:



m — основная структурная единица (мономер).

Различают процессы полимеризации и поликонденсации.

При полимеризации исходная частица полимера (мономер) обычно представляет собой молекулу, содержащую кратные связи. За счет разрыва последней и происходит объединение мономеров в длинную цепеобразную макромолекулу высокополимера.

Пример. Этилен (мономер) имеет строение $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. При разрыве кратной связи образуется двухвалентная группа атомов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, ко-

торая и играет роль звена в цепеобразной макромолекуле высокополимера, называемого полиэтиленом (или политэном).



Состав политена можно выразить формулой $(\text{CH}_2)_n$, причем n достигает нескольких тысяч.

При поликонденсации валентные связи между звеньями в цепеобразной молекуле возникают не за счет разрыва кратных связей в частице мономера, а путем отделения от молекул исходного вещества атомов или радикалов, в результате чего возникают свободные валентности. В связи с этим малые молекулы, соединяясь между собой, наряду с продуктами поликонденсации образуют также побочные продукты. Последние большей частью являются низкомолекулярными веществами (H_2O , HCl и т. д.).

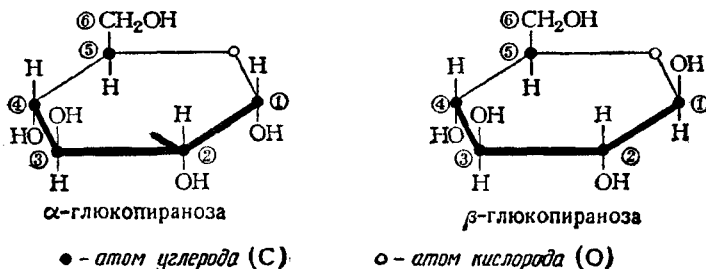
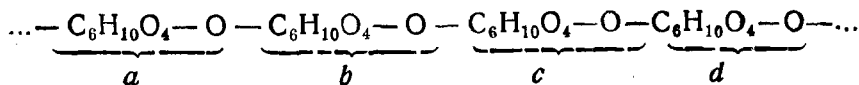


Рис. 95. Строение молекулы глюкозы.

Таким образом, в реакцию поликонденсации могут вступать малые молекулы и не содержащие кратных связей. Элементарный процентный состав продуктов полимеризации не отличается от состава полимера, чего нельзя сказать о продуктах поликонденсации (поликонденсат имеет иной процентный состав, чем исходная молекула).

В качестве примера природного поликонденсата можно привести амилозу (составная часть крахмала). Амилоза имеет цепеобразное строение. В основе цепи, в качестве отдельного звена ее, лежит остаток глюкозы, имеющий циклическое строение и называемый глюкопиранозой.

Различают α - и β -формы (рис. 95). Эти формы, как показывает рисунок, характеризуются неодинаковым расположением водорода и гидроксильной группы у первого углеродного атома. Формула глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Звено цепеобразной молекулы амилозы представляет собой двухвалентный глюкозный остаток— $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ —. Этот остаток и повторяется многократно в макромолекуле амилозы.



В приведенной формуле *a*, *b*, *c* и *d*—отдельные звенья цепи (мономеры). Точки в начале и конце формулы обозначают, что ею представлена лишь часть цепеобразной молекулы амилозы.

На рис. 96 представлена структура части цепеобразной молекулы амилозы.

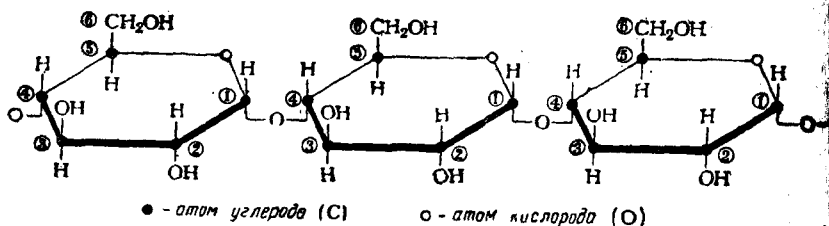


Рис. 96. Строение цепи макромолекулы амилозы.

В процессе поликонденсации многих молекул глюкозы в одну молекулу амилозы выделяется вода. Амилоза может быть представлена формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Это вещество по своему элементарному процентному составу отличается от глюкозы $(C_6H_{12}O_6)$.

Степень полимеризации (или, соответственно, поликонденсации) *n* может выражаться различными, иногда очень большими, числами (сотни и тысячи единиц). Величина *n* зависит от химической природы мономера, способов проведения процесса полимеризации, реакции среды и т. д.

От величины *n* зависят многие свойства высокомолекулярных веществ, в первую очередь их растворимость. Далее, длинная цепь того же химического строения отличается значительно большей гибкостью, чем короткая. При этом и сами вещества, построенные из гибких макромолекул, обладают и лучше выраженными эластическими свойствами (например, каучук). Наличие в цепи полярных групп ($-Cl$, $-OH$, $-CN$, $-COOH$ и т. п.) sorбщает цепеобразным макромолекулам большую жесткость.

Высокомолекулярные вещества обычно не содержат макромолекул одинаковой массы (молекулярного веса)—они представляют собой комплекс цепеобразных молекул различных степеней полимеризации. В этом смысле высокополимеры рассматриваются как вещества неоднородные.

Высокомолекулярные вещества, имеющие в основе один и тот же мономер, но различающиеся между собой степенью полимеризации *n*, называются полимергомологами. Полимергомологи имеют одинаковый элементарный процентный состав, но различаются между собой по растворимости (короткие цепи растворяются лучше, чем длинные). При этом наблюдаются различия и в свойствах их растворов (скорость диффузии, осмотическое

давление при одинаковой весовой концентрации и пр.), о чем подробнее будет сказано ниже.

Цепеобразные макромолекулы могут быть неразветвленные и разветвленные. Например, амилоза образует молекулы, имеющие линейное строение, а амилопектин—разветвленное (рис. 97).

По химическому строению высокополимеры могут относиться к разряду насыщенных соединений (макромолекулы двойных связей не содержат) или ненасыщенных, непредельных (в макромолекулах содержатся кратные связи).

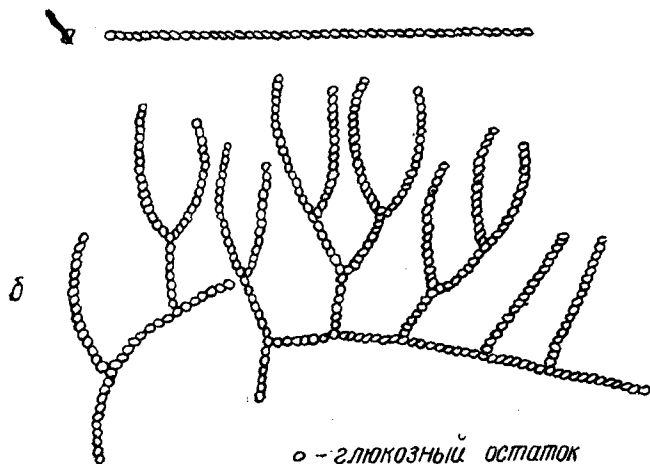


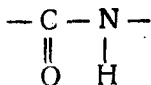
Рис. 97. Схема строения частиц амилозы (а) и амилопектина (б).

Химическое строение высокополимеров, форма и размер их молекул в большой степени влияют на механические свойства этих веществ, их растворимость в полярных и неполярных растворителях.

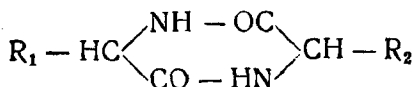
Высокомолекулярные вещества имеют в настоящее время очень большое практическое значение. Достаточно указать на каучук, пластические массы, различные синтетические смолы, в частности, применяемые в качестве ионообменников и т. д. Белки и углеводы, имеющие в пищевой промышленности исключительно большое значение, также относятся к высокомолекулярным веществам.

§ 2. Белки и крахмал как высокомолекулярные вещества.

Частица белка имеет сложное строение. Первые представления о белковой молекуле дал Э. Фишер (1906). Он представлял себе эту молекулу в виде полипептидной цепочки, построенной из остатков аминокислот, связанных между собой пептидной связью—группой атомов, имеющей строение



Н. Д. Зелинский и В. С. Садилов (1914) доказали наличие белках циклических образований—дикетопиперазина



В формуле R_1 и R_2 —органические радикалы, соединенные дикетопиперазиновым кольцом.

Согласно полипептидно-дикетопиперазиновой теории (Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов) в основе белковой молекулы лежит образование, представляющее собой соединение дикетопиперазинового кольца с боковыми полипептидными цепями, содержащими сравнительно небольшое число аминокислотных остатков.

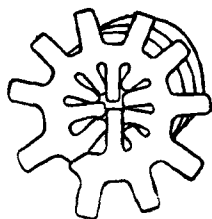


Рис. 98. Схема строения витка глобулы белка.

Боковые цепи макромолекулы белка могут быть гидрофобными и гидрофильными (в зависимости от относительного содержания в них полярных и неполярных групп).

Если белок находится в водной среде (т. е. в полярной жидкости), то будет иметь место одновременное взаимодействие гидрофобных участков боковых цепей между собой, стремящихся свернуть полипептидную цепь в клубок (глобулу), и взаимодействие гидрофильных участков указанных цепей с растворителем, препятствующее этому.

Согласно теории Д. Л. Талмуда, гидрофобные боковые цепи располагаются по одну, а гидрофильные—по другую сторону главной полипептидной цепи. Это приводит к тому, что неполярные боковые цепи сближаются и макромолекула белка свертывается в виде спирали, образуя глобулу (рис. 98). Внутри спирали находятся взаимодействующие между собой гидрофобные (неполярные) группы и радикалы, а в жидкую фазу направлены полярные группы, гидратируемые водой. Таким образом, ядро глобулы гидрофобно, а поверхность ее гидрофильна.

Такое представление о строении глобулы белка выражает собой предельный случай распределения гидрофобных и гидрофильных цепей. В настоящее время установлено, что на гидрофильной поверхности могут быть и гидрофобные очаги. Далее, вместо одного гидрофобного ядра возможны отдельные сгущения гидрофобных углеводородных групп в нескольких местах объема белковой молекулы.

Белковая глобула представляет собой образование, в котором внутримолекулярные связи максимально развиты и насыщены.

Эти связи густой сеткой соединяют между собой по различным направлениям отдельные участки или звенья белковой молекулы. Помимо пептидной и некоторых форм циклических связей, пептидные группы связаны между собой водородными связями. Кроме того, между боковыми отростками пептидных цепей существуют также различные химические связи (эфирные, дисульфидные и др.). В результате плотность упаковки звеньев пептидной цепи очень велика, а сама глобула приобретает характер очень прочного, устойчивого образования. А. Г. Пасынский указывает, что та минимальная энергия, которая необходима для удаления одного аминокислотного остатка из глобулы белка, составляет не менее 10 ккал на авогадрово число остатков.

Вместе с тем известно, что белки способны к большому количеству самых разнообразных химических реакций, т. е. являются образованиями химически лабильными, подвижными.

А. Г. Пасынский устанавливает следующие три основных фактора лабильности белковых систем.

1. Сила связи между отдельными молекулами белка значительно ниже связей внутри глобулы, составляя лишь 1—2% от величины сил внутриглобулярного взаимодействия. Поэтому агрегационное равновесие в белковых системах характеризуется высокой подвижностью, в отличие от устойчивости внутриглобулярной конфигурации. Указанное лежит в основе лабильности многих белковых коллоидных систем при изменении состава среды.

2. В белковой молекуле содержится огромное разнообразие реакционноспособных атомных групп и радикалов (группы аминные, карбоксильные, гидроксильные, дисульфидные, имидазольные и т. д.). Это обуславливает большое разнообразие реакций указанных функциональных групп белков с веществами окружающей среды. Белки легко реагируют с самыми разнообразными веществами: с кислотами и щелочами, углеводами и жирами, различными солями, с витаминами и т. д. Однако эти взаимодействия протекают без глубоких структурных изменений в самой белковой молекуле — глобуле.

3. Белковые глобулы способны обменивать отдельные аминокислотные остатки на аминокислоты из окружающей среды, что доказано с помощью меченых атомов (N^{15} , C^{14} , H^2 и др.). Такая замена протекает без глубоких структурных изменений белковой глобулы в целом, подобно тому, как в здании можно заменить отдельные кирпичи, не разрушая этого здания.

Таким образом, в белковых веществах имеет место внутреннее единство таких взаимно противоположных свойств, как устойчивость белковой глобулы при огромном многообразии химических и коллоидных функций белка.

Белковые вещества различаются между собой по аминокислотному составу, а также по форме молекулы. Так, различают фибриллярные (нитевидные) и глобулярные белки. Последние имеют форму, приближающуюся к сферической или эллипсоиду

вращения. Подавляющее большинство белков растительного происхождения относится к числу глобулярных, что установлено Сведбергом с применением ультрацентрифуги.

Форма белковых молекул может изменяться в зависимости от условий (температура, природа растворителя и т. д.). Между глобулярной и фибриллярной формами также возможны взаимные переходы, как это показано работами Сведберга и П. И. Зубова.

Степень асимметрии белковой молекулы — форму глобулы — характеризуют отношением большой оси к малой. У глиадины пшеницы это отношение составляет 11,1:1. Характер свертывания полипептидной цепи у различных белков также неодинаков. Он зависит от природы аминокислотных остатков, образующих полипептидную цепь, от их количества и порядка чередования в цепи.

Здесь в большой степени сказывается специфичность отдельных видов белков.

Как уже отмечалось, макромолекула белка содержит различные атомные группы. В связи с этим в белках имеются два вида адсорбционных центров, каждый из которых поглощает из жидкой фазы частицы определенного типа. Так, при взаимодействии полипептидной цепи с водой гидратируются полярные участки цепи (процесс лиосорбции). По неполярным атомным группам адсорбируются поверхностно активные вещества: спирты, органические кислоты и тому подобные химические соединения (процесс сольватации).

Гидратация и сольватация белков приводит к изменению структуры и свойств белковой молекулы, что имеет большое значение в различных процессах взаимодействия белков с веществами среды. Сорбированные молекулы неэлектролитов вклиниваются между витками полипептидной цепи и разрывают водородные связи между ними. Это способствует разворачиванию белковой глобулы и облегчает деформацию ее при наложении внешней силы (например, при замесе теста). Гидратация белков влияет на вязкость их растворов. Адсорбционное взаимодействие неполярных групп белковых частиц с поверхностно активными веществами обуславливает растворимость некоторых белков в спирте (например, глиадин).

Цепочки главных валентностей крахмала сильно изогнуты, вследствие чего частицы его более рыхлы, чем у клетчатки, характеризующейся плотным скелетом. Это видно из рис. 99, на котором даны схемы строения цепей главных валентностей обоих указанных углеводов (в боковой проекции).

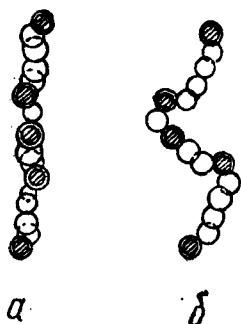


Рис. 99. Строение цепей главных валентностей целлюлозы (а) и крахмала (б) (атомы кислорода заштрихованы).

Более рыхлое строение цепеобразных молекул крахмала облегчает его взаимодействие с водой. Этим, между прочим, объясняется тот факт, что крахмал всегда содержит определенное количество прочно связанной влаги. При смачивании сухого крахмала водой наблюдается значительный тепловой эффект, равный, по определению А. В. Думанского, около 28 кал/г. Теплота смачивания спиртом составляет 1,68 кал/г, что говорит о большой гидрофильности крахмала.

Крахмал различных растений неодинаков по гидрофильности и прочности мицеллярной структуры. Так, ржаной крахмал легче набухает и в большей степени пептизируется, чем пшеничный.

Крахмал в основном состоит из двух углеводов: амилозы и амилопектина¹. Кроме того, в крахмальных зернах всегда присутствуют фосфорная и кремниевая кислоты, а также белковые вещества. Все эти вещества оказывают существенное влияние на свойства и поведение крахмала в технологическом процессе переработки крахмалсодержащего сырья.

Амилоза и амилопектин различаются между собой молекулярным весом, внутренним строением и рядом физико-химических свойств. Так, частицы амилозы имеют вид длинной неразветвленной цепи, состоящей из глюкозных остатков, соединенных кислородной (ангидридной) связью между первым и четвертым атомами углерода глюкозных колец.

Амилопектин образует разветвленную цепь глюкозных остатков с глюкозидными связями. На рис. 97 схематически представлено строение частицы амилопектина.

Частицы амилопектина значительно крупнее частиц амилозы. Так, молекулярный вес амилозы лежит в пределах 50000—160000, а амилопектина — около 400 000.

Особенности строения амилозы и амилопектина обуславливают и различия их свойств. Амилоза сравнительно легко растворяется в теплой воде, образуя истинный раствор (молекулярно-дисперсную систему). Ясно выраженная внутренняя структура и аномалия вязкости в этом случае отсутствуют. Амилопектин растворяется (пептизируется) в воде лишь при нагревании под давлением в автоклавах. Получающиеся при этом растворы обладают большой вязкостью. Раствор йода в йодистом калии с амилозой дает синее окрашивание. Амилопектин же окрашивается этим реактивом в красно-фиолетовый цвет. Амилоза легко осахаривается солодом, не образует клейстера. Амилопектин при действии соло-

¹ Существует мнение, согласно которому основным (первичным) веществом крахмала является амилопектин, а амилоза — вторичного происхождения (образуется при обработке крахмала во время его выделения из растений, при фракционировании крахмала и при технологической переработке крахмалсодержащего сырья).

да полностью не осахаривается, при нагревании с водой образует клейстер.

Разветвленные молекулы амилопектина в зернах крахмала образуют прочную сетку. При набухании и клейстеризации крахмала амилопектин остается нерастворимым. Амилоза или совершенно не образует сетчатую структуру, или образует ее в небольшой степени, причем сетка — слабая, легко разрушающаяся. При набухании и клейстеризации амилозы, как уже сказано, переходит в истинный раствор. Устойчивость зерен крахмала к действию различных реагентов связана с прочностью сетчатой структуры слоев образующих крахмальное зерно.

Рассматривая крахмал в целом, следует отметить, что он дает рентгеновский спектр, характерный для кристаллических образований. Это доказывает, что цепи главных валентностей макромолекул амилозы и амилопектина расположены в мицелле крахмала более или менее упорядочено. Высказано предположение, что возможность образования ориентировочных участков в зернах крахмала находится в прямой зависимости от количественного содержания в нем амилозы и в обратной — от содержания амилопектина. Считается, что крахмальное зерно в основном состоит из расположенных параллельно цепей макромолекул, сгруппированных в кристаллиты, ориентированные радиально.

Необходимо иметь в виду, что крахмальное зерно — биологическое образование. Оно обладает морфологической структурой роста, которая зависит от целого ряда факторов и, в свою очередь, весьма существенно влияет на свойства крахмала.

Крахмал — одновременно и прочное и очень лабильное образование. Прочность структуры крахмального зерна обуславливается наличием в нем ряда связей («мостиков»), скрепляющих между собой расположенные друг около друга макромолекулы. Так, большое число ОН-групп, имеющихся в крахмале, обуславливает наличие водородной связи. Содержащаяся в крахмале фосфорная кислота также участвует в образовании «мостиков», давая эфирные связи между соседними цепями макромолекул. Кроме того, упрочнение структуры крахмала может произойти и за счет низкомолекулярных фракций его.

Лабильность крахмала сказывается в чрезвычайной чувствительности его к различным внешним воздействиям, подчас очень слабым. Крахмал легко изменяет свою структуру, причем в зависимости от характера и энергии воздействия, испытываемого зерном крахмала будут нарушаться одни и оставаться незатронутыми другие типы связей. Так, уже простое погружение крахмала в воду влияет на структуру его зерен. Это видно хотя бы из того, что зерна крахмала раздавливаются в воде гораздо легче, чем сухие.

Крахмал очень чувствителен даже к весьма незначительным примесям, растворенным в воде. Особенно сильно на крахмал влияют электролиты. Большое влияние оказывают и неэлектроли-

ты, например сахар. Указанные вещества влияют на процесс клейстеризации крахмала.

Лабильность крахмала наблюдается и в отношении механического воздействия, при котором теряется морфологическая структура крахмала: путем механической обработки можно получить самые разнообразные модификации крахмала, начиная от клейстеризованного и кончая формой, полностью растворимой в воде при комнатной температуре.

На крахмал большое воздействие оказывают химические реагенты, он легко подвержен ферментативному расщеплению и т. д. Особенно большое влияние оказывает повышение температуры что может привести к клейстеризации крахмала — процессу, характерному для этого вещества.

Указанные выше свойства крахмала обуславливаются следующими его особенностями.

1. Чрезвычайно тонкопористой морфологической структурой облегчающей глубокое взаимодействие крахмала с полярными молекулами воды, ионами электролитов и т. д. Так, молекулы воды, свободно проникая внутрь крахмальной структуры, взаимодействуют с ОН-группами, выключая связь между ними.

2. Огромной адсорбционной способностью крахмала.

3. Большой способностью крахмала к обмену ионами и к образованию металлических производных, подобных сахаратам.

Все это и делает крахмал чрезвычайно подвижным (лабильным) химически и коллоидно-химическим.

§ 3. Дисперсные системы, образуемые высокомолекулярными веществами. В зависимости от характера и свойств примененной дисперсионной среды («растворителя») высокомолекулярные вещества могут образовывать дисперсные системы различного характера. Так, амилоза, некоторые белковые вещества (альбумин, желатин при нагревании) самопроизвольно дают с водой истинные, молекулярно-дисперсные растворы, которые представляют собой системы гомогенные, однофазные. Эти системы имеют ряд свойств, общих с обычными истинными растворами низкомолекулярных веществ в воде (например, сахарозы). К числу подобных свойств относятся: термодинамическая устойчивость во времени, практически неограниченная агрегативная устойчивость, обратимость процесса растворения (раствор можно осторожно выпарить, осадок вновь растворить в том же растворителе и при этом получить новый раствор, идентичный с исходным).

Однако наличие в растворе макромолекул, по своей длине имеющих размеры, характерные для коллоидных систем (10^{-5} — 10^{-7} см), сообщает этим растворам ряд особых свойств, которыми не обладают истинные растворы низкомолекулярных веществ. К числу этих свойств относятся: а) медленная диффузия; б) малые значения осмотического давления при значительной весовой концентрации раствора; в) неспособность частиц проникать

через полупроницаемые перепонки; г) медленное протекание ряда процессов в растворе макромолекул.

Указанные свойства приближают истинные растворы высокомолекулярных веществ к коллоидным системам.

Таким образом, истинные растворы высокомолекулярных веществ совмещают в себе свойства как обычных, гомогенных растворов низкомолекулярных веществ, так и коллоидных растворов. В связи с этим (с учетом того, что здесь речь идет о молекулярно-дисперсных системах) эти системы целесообразно выделить в отдельную группу так называемых квазиколлоидных систем (от латинского *quasi* — якобы).

Если растворяющая способность дисперсионной среды убывает, то высокополимеры могут образовывать и настоящие коллоидные растворы, т. е. микрогетерогенные мицеллярно-дисперсные системы. Далее, путем искусственного размельчения высокополимера и размешивания его в жидкости, не являющейся для него растворителем, можно готовить и грубодисперсные системы (типа суспензий).

Таким образом, высокомолекулярные вещества могут образовывать дисперсные системы различных типов. Это схематически можно представить следующим образом:

Возрастание степени дисперсности (в зависимости от характера примененной дисперсионной среды — растворителя)



Одно из коренных различий между веществами, построенными из малых молекул и макромолекул, состоит в том, что первые могут образовывать коллоидные растворы только в жидкостях, в которых они истинно нерастворимы, а вторые во всех случаях образуют системы, в большей или меньшей степени обладающие коллоидными свойствами.

§ 4. Коллоидные (мицеллярно-дисперсные) системы высокомолекулярных веществ. Высокомолекулярные вещества образуют коллоидно-дисперсные системы, по своим свойствам во многом отличающиеся от гидрофобных коллоидных систем. Основное различие состоит в характере взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. В гидрофобных системах связывание растворителя идет только путем истинной гидратации. Количество растворителя, связываемого таким путем, очень невелико (десятые

сотые доли процента от веса дисперсной фазы). Гидрозоли же, образуемые высокомолекулярными веществами, характеризуются тем, что растворитель в них связывается различными способами. Некоторая сравнительно очень малая доля жидкости и в этом случае, как и в гидрофобных системах, связывается за счет истинной гидратации. Однако значительное количество влаги (десятков процентов от веса дисперсной фазы высокополимеров) связывается за счет внутренней структуры коллоидной системы. По указанной причине мицеллярно-дисперсные системы высокомолекулярных соединений относят к числу гидрофильных (в общем случае лиофильных) коллоидов.

Такие вещества, как каучук, нерастворимы в воде, но коллоидно-растворимы в бензоле, толуоле и тому подобных жидкостях условно называемых «маслами». В связи с этим каучук относят к числу олеофильных коллоидов (от латинского *oleum* — масло).

Тот факт, что коллоидные частицы лиофильных коллоидов связывают растворитель во много раз больше, чем частицы лиофобных, обуславливает ряд особенностей лиофилов. Отметим наиболее характерные различия между лиофильными и лиофобными коллоидами.

1. Показатель преломления сильно сольватированной дисперсной фазы в лиофильных золях мало отличается от показателя преломления дисперсионной среды. Переход от твердой дисперсной фазы к жидкой идет постепенно, граница между этими фазами выражена неясно. В связи с этим оптические явления в лиофильных золях выражены слабо, конус Тиндаля расплывчат и неясен, что затрудняет ультрамикроскопическое изучение подобных зольей. В лиофобных же золях граница между фазами ясно выражена, эффект Тиндаля отчетлив и легко наблюдается в ультрамикроскоп.

2. Золи лиофильных коллоидов отличаются большой вязкостью. Вязкость же зольей лиофобных коллоидов мало отличается от вязкости дисперсионной среды.

3. Золи многих лиофильных коллоидов при стоянии самопроизвольно застудневают. Для типичных лиофобных зольей (As_2S_3 , Sb_2S_5 и т. п.) этого не наблюдается.

4. Золи лиофильных коллоидов могут быть получены в гораздо более высокой весовой концентрации, чем лиофобных. Чистичная концентрация таких зольей также значительно выше, чем у лиофобов. Поэтому осмотические свойства лиофильных зольей (осмотическое давление, понижение температуры замерзания) выражаются величинами, доступными для измерения, чего нельзя сказать о золях лиофобных коллоидов.

В 5. Мицеллы многих гидрофильных коллоидов участвуют в электрофорезе так же, как и мицеллы гидрофобного коллоида, что говорит о наличии определенного заряда у частиц. Однако при снятии заряда с частиц золи гидрофобных коллоидов коагулируют, а гидрофильных — нет. Это дало основание Н. П. Пескову

предложить теорию двух стабилизаторов лиофильных золь: ионного и электронейтрального. Наличие двух стабилизаторов сообщает лиофильным золям повышенную устойчивость.

Добавление небольших количеств электролита в золь понижает стабилизирующее действие ионного стабилизатора, но оставляет без изменения электронейтральный. За счет последнего золь лиофильного коллоида и сохраняет свою стабильность. Более того, многие лиофильные золи устойчивы при отсутствии ионного стабилизатора, который, следовательно, в данном случае, не является обязательным. В этом состоит коренное различие между золями лиофильных и лиофобных коллоидов.

Многие высокомолекулярные органические вещества растительного и животного происхождения (биокolloиды), продукты их переработки, а также многие синтетические продукты образуют с водой гидрофильные коллоидные системы.

К числу подобных веществ относятся: полисахариды (клетчатка или целлюлоза и ее производные, крахмал, декстрин, инулин, гликоген, агар-агар и др.), белковые вещества (альбумин, гемоглобин, белки клейковины пшеницы — глютен и глиадин, а также казеин молока, желатин, животный и рыбий клей, зеин кукурузы и др.), растительные слизи (слизистые вещества льняного семени, веревки ржи и др.), глюкозиды (например, сапонин), дубильные вещества (танин), гуммиарабик, камеди, мыла и т. д. К о л е о ф и л ь н ы м коллоидам относятся каучук (природный и синтетический), липоидные вещества (фосфатиды, например лецитин). Большинство органических красителей и пластмасс также могут образовывать лиофильные коллоидные системы.

§ 5. Мицеллообразование в золях лиофилов. Крупная цепеобразная молекула высокополимера по гидрофильности отдельных ее участков неоднородна. Наряду с резко выраженными полярными гидрофильными группами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и т. п.) такие молекулы содержат и неполярные гидрофобные группы ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ и т. п.). Подобные молекулы называют дифильными (di — два, оба, fileo — люблю). Если такая молекула приходит в соприкосновение с растворителем, то активно взаимодействует с ним не вся молекула полимера, а лишь группы определенного характера: полярные группы растворимого вещества — с молекулами полярного растворителя, неполярные группы — с неполярным растворителем.

Когда в качестве среды служит вода (полярная жидкость), то активно взаимодействовать с ней будут только полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и т. п.). Эти группы будут покрываться молекулами растворителя, т. е. гидратироваться. Таким образом, растворитель связывается не всей цепеобразной молекулой полимера, а лишь по отдельным участкам ее. Чем относительно больше полярных (гидрофильных) групп содержит молекула полимера, тем более гидрофильно данное высокомолекулярное органическое соединение, тем лучше оно будет растворяться в воде.

как полярной жидкости. Следовательно, гидрофильные группы в водной среде будут способствовать разъединению нитеобразных молекул лиофила, препятствовать их агрегированию.

Неполярные (гидрофобные) группы играют иную роль. В воде, как полярной жидкости, эти группы сольватироваться не будут. Они снижают растворимость высокополимера в воде и тем сильнее, чем относительно больше их содержится в веществе. Следовательно, накопление неполярных групп сообщает высокополимеру гидрофобные свойства. Силовое поле неполярных групп в полярном растворителе не насыщено. За счет этого поля между молекулами высокополимера возникают силы взаимного притяжения (аттракция). Следовательно, гидрофобные группы в водной среде будут способствовать агрегированию нитеобразных молекул в мицеллы¹.

В соответствии со сказанным под мицеллой лиофильного коллоида обычно подразумевают пучки отдельных нитеобразных молекул, более или менее прочно соединенных между собой по местам несольватированных групп.

Структура мицеллы, т. е. взаимное расположение цепеобразных молекул в ней, может изменяться в широких пределах в зависимости от условий (химическая природа лиофила, предварительная обработка его, температура, возраст золя и т. д.). Мицеллы некоторых веществ в разбавленных золях представляют собой рыхло построенные агрегаты с хаотическим, беспорядочным расположением цепеобразных молекул. Такое строение имеют, например, мицеллы желатина. Они характеризуются аморфным, некристаллическим строением. Мицеллы некоторых полисахаридов (например, клетчатки) при исследовании их с помощью рентгеновских лучей обнаруживают кристаллическое строение. Это связано с тем, что отдельные участки мицелл подобных веществ имеют плотное строение. Цепи (или части их), образующие эти участки, расположены параллельно друг другу и предельно ориентированы, подобно хорошо образованному кристаллу.

Возможны случаи, когда микрокристаллическая структура распространяется почти на всю мицеллу. Такие мицеллы характеризуются более или менее параллельным расположением цепей молекул, образующих мицеллы, и плотным строением вещества.

Вследствие неодинаковой длины цепеобразных молекул высокополимеров и «неаккуратности» расположения в мицелле концы их неравномерно выступают, образуя «бахрому». Кон-

¹ Кроме агрегации по месту неполярных участков, возможно соединение цепей молекул своими полярными группами. В особенности это вероятно для частиц, содержащих полярные группы противоположной активности (например, группы NH_2 и COOH в белковых молекулах). Кроме того, доказана возможность существования мощных связей между OH -группами, например, в крахмале и клетчатке в твердом состоянии.

цами этой бахромы и осуществляется связь между мицеллами, когда золь лиофила переходит в гель (при застуднении)¹.

Количество цепеобразных молекул, образующих мицеллу, разнообразно и зависит от нескольких условий (природы лиофила, температуры и т. д.). Если степень полимеризации отдельных нитевидных молекул высокополимера обозначить через x , а степень агрегации, т. е. число таких молекул в мицелле, через y , то мицелла, например клетчатки, может быть выражена формулой $[(C_6H_{10}O_5)_x]_y$, а мицелла каучука — $[(C_5H_8)_x]_y$ и т. д.

Из изложенного видно, что между мицеллами лиофильного и лиофобного коллоида существуют коренные различия. Ядро мицеллы лиофила образовано сравнительно небольшим числом (обычно десятки) громоздких нитеобразных молекул высокополимеров. Ядро же коллоидной частицы лиофобного золя состоит из многих сотен, а то и тысяч атомов или простых молекул диспергируемого вещества. Далее ядро мицеллы лиофила имеет плотное, компактное строение. Мицелла же лиофила большей частью является более или менее рыхлым образованием, пронизываемым растворителем.

§ 6. Стабилизация зольей лиофильных коллоидов. Мицеллы типичных лиофилов представляют собой комплекс фракций различной степени полимеризации. Высокополимерные фракции, выделенные из этого комплекса и взятые в отдельности, нерастворимы в данной дисперсионной среде. Подобные фракции были выделены из зольей нитроцеллюлозы, каучука, камеди, глиаина пшеницы и других объектов. Если же высокополимерную нерастворимую фракцию брать в смеси с низкополимерной, то в раствор одновременно переходят обе. Отсюда ясна роль низкополимерной фракции: эта фракция, адсорбционно взаимодействуя с высокополимерной, нерастворимой фракцией, пептизирует ее, переводит в золь. Следовательно, нерастворимая фракция находится в коллоидно-дисперсном состоянии в золе за счет адсорбции растворимой фракции.

Из изложенного вытекает, что в типичных лиофильных золях роль стабилизатора играют фракции полимеров с наиболее короткими цепями. Они выполняют функцию, аналогичную третьему компоненту в лиофобных системах. Однако здесь имеется существенная разница: в гидрофобных золях стабилизатором служит только электролит (ионный стабилизатор), а в лиофильных системах эту роль наряду с электролитами выполняет и неэлектролит (молекулярный стабилизатор). Вот почему прибавление небольших количеств электролита способно вызвать коагуляцию лиофобного золя и не вызывает коагуляции лиофильного золя: коагулирующий электролит действует на ионный стаби-

¹ Укрепление структуры студня возможно и по другим точкам мицеллы, не защищенным сольватацией.

лизатор, но не действует на молекулярный, благодаря которому лиофильный золь и сохраняет свою стабильность.

Это объясняет, почему лиофильные золи обладают гораздо большей устойчивостью в отношении электролитов по сравнению с лиофобными системами.

Сольватная оболочка мицеллы лиофила (лиосфера) имеет диффузное строение (аналогия с диффузным слоем противоионов мицеллы гидрофобного коллоида). Это значит, что первый молекулярный слой растворителя, прилежащий к активной «точке» мицеллы лиофила, закреплен наиболее прочно. Он наиболее плотен и состоит из предельно ориентированных молекул растворителя. По мере удаления от активной точки связь молекул растворителя с мицеллой и их ориентированность постепенно уменьшаются. Внешние слои лиосферы постепенно переходят в свободную интермицеллярную жидкость.

Мы видим, что стабилизация мицелл лиофильного золя осуществляется преимущественно за счет сольватации активных групп частиц высокополимера, образующего коллоидный раствор.

Золи лиофильных коллоидов полидисперсны, но эта полидисперсность имеет подвижный (динамический) характер: она легко смещается в ту или другую сторону в зависимости от возраста золя, температуры, наличия примесей и ряда других условий. Указанное является наиболее характерной особенностью типично лиофильных золей по сравнению с коллоидными растворами гидрофобных веществ.

§ 7. Формула Эйнштейна. Исследуя вязкость различных дисперсных систем, А. Эйнштейн пришел к выводу, что внутреннее трение золя будет тем выше, чем больше суммарный объем дисперсных частиц, передвигающихся вместе с жидкостью, и чем меньше объем свободной дисперсионной среды.

Эйнштейн дал следующую формулу:

$$\eta_r = 1 + 2,5\varphi, \quad (17-1)$$

где: $\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0}$ — относительная вязкость, η_s — вязкость золя и η_0 — вязкость дисперсионной среды.

Величина φ представляет собой отношение объемов дисперсной фазы и всего зся:

$$\varphi = \frac{\text{Суммарный объем всех частиц дисперсной фазы (см}^3\text{)}}{\text{Объем золя (см}^3\text{)}}. \quad (17-2)$$

Исследование золей лиофильных коллоидов (желатин, каучук, клетчатка) обнаружило, что эти золи обладают очень большой вязкостью, значительно превосходящей величину, вычисляемую по формуле (17—1) для лиофобных коллоидов.

Пример. 1 г желатина в несольватированном состоянии занимает объем 0,7 см³. Если бы желатин при взаимодействии с водой не подвергался гид-

ратации (сольватации), то вязкость 1% золя ее в соответствии с формулой (17-1) была бы равна $\eta_r=1,02$. Определение вязкости золя на опыте дает величину $\eta'_r=2,9$.

А. В. Думанский (1911) впервые обратил внимание на то, что коллоидная частица в жидкости окружена сферой из молекул растворителя, движущейся вместе с частицей. Таким образом, согласно Думанскому, гидродинамический объем коллоидной частицы больше объема той же частицы без сольватной оболочки.

Обозначим через $V_{\kappa\kappa}$ объем дисперсной фазы в несольватированном состоянии и через $V_{\kappa\kappa}$ — объем ее в сольватированном состоянии; V_s — объем золя.

При отсутствии сольватации величина ϕ в формуле Эйнштейна была бы равна

$$\phi = \frac{V_{\kappa\kappa}}{V_s}. \quad (a)$$

При наличии сольватации ϕ будет иметь другое значение, а именно:

$$\phi' = \frac{V_{\kappa\kappa}}{V_s}. \quad (б)$$

Формула Эйнштейна для данного случая выразится так:

$$\eta'_r = 1 + 2,5 \phi'. \quad (17-18)$$

В этой формуле η'_r обозначает относительную вязкость лиофильного золя, получаемую на опыте. Так как $V_{\kappa\kappa} > V_{\kappa\kappa}$, то $\phi' > \phi$, а отсюда, как следствие, и $\eta'_r > \eta_r$. В этом и находят одно из объяснений высокой вязкости лиофильных зелей. Однако приведенные соображения не могут полностью объяснить все вискозиметрические явления, характерные для лиофильных дисперсных систем. Сюда, в частности, относится наблюдаемое на опыте неподчинение указанных систем закону Пуазейля.

§ 8. Структурная вязкость. Запишем формулу Пуазейля (стр. 34) для избранных двух давлений P_1 и P_2 . Для этих случаев соответственно имеем:

$$\text{при давлении } P_1 \quad v_1 = \frac{\pi r^4}{8l} \cdot \frac{P_1}{\eta_1}, \quad (a)$$

$$\text{при давлении } P_2 \quad v_2 = \frac{\pi r^4}{8l} \cdot \frac{P_2}{\eta_2}, \quad (б)$$

В этих формулах v_1 и v_2 — скорости истечения жидкости через поперечное сечение капилляра¹; r — радиус; l — длина капил-

¹ Если за τ сек. через поперечное сечение капилляра протекло Q см³ жидкости, то $v = \frac{Q}{\tau \text{ сек}} \frac{\text{см}^3}{\text{сек}}$.

ляра; P_1 и P_2 — разности давлений жидкости на концах капилляра (напор); η — вязкость жидкости.

Возьмем отношение (а) к (б). Учитывая, что выражение $\frac{\pi r}{8 l}$

для данного вискозиметра является величиной постоянной, получаем

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1}. \quad (17-3)$$

Формула Пуазейля выведена для ламинарного потока однородных жидкостей. В этом случае вязкость жидкости с давлением не изменяется, т. е. $\eta_1 = \eta_2$. Учитывая это, из (17—3) получаем

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{P_1}{P_2}. \quad (17-4)$$

Жидкости, у которых скорость истечения прямо пропорциональна давлению (напору), называются нормальными.

Лиофильные золи часто дают резкое отклонение от соотношения (17—4). В табл. 50 для иллюстрации приведены соответствующие данные для золя нитроклетчатки в этилацетате.

Таблица 50

Зависимость вязкости золя нитроклетчатки от давления
($c = 1,33\%$)

Давление P (напор) в см рт. ст.	Скорость истечения золя v см ³ /сек		
	вычислено по формуле (17—4)	найдено на опыте	вязкость золя в пуазах
40	0,016	0,016	1,60
60	0,024	0,039	0,933
80	0,032	0,080	0,573
100	0,040	0,144	0,398
120	0,048	0,249	0,275

Из таблицы видно, что с повышением давления скорость истечения золя нитроклетчатки возрастает значительно быстрее, чем это следовало бы из прямой пропорциональности, согласно формуле (17—3). При этом вязкость золя, находимая опытным путем, систематически понижается. Аналогичное явление наблюдается и для большинства других лиофилов. На рис. 100 дана схематическая картина влияния давления на скорость истечения

(рис. 100, А) и на вязкость (рис. 100, В) нормальной жидкости и лиофильного золя. Из рисунка видно особое поведение золя лиофильного коллоида по сравнению с нормальной жидкостью.

Объяснить указанные особенности только лишь одной сольватацией отдельных кинетически самостоятельных частиц затруднительно. В связи с этим в дополнение к теории сольватации частиц предложена также теория существования внутри золя определенной структуры, сообщающей золю особые свойства.

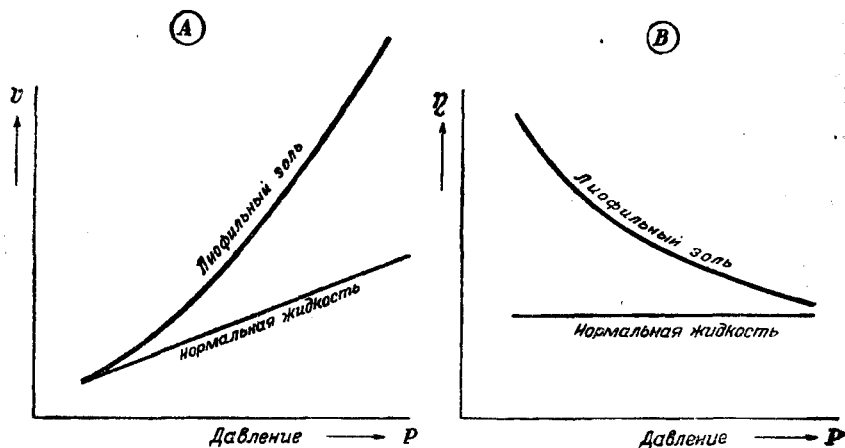


Рис. 100. Влияние давления на скорость истечения и на вязкость нормальной жидкости и лиофильного золя (v — скорость истечения, η — вязкость).

Согласно этой теории принимается, что мицеллы и отдельные молекулы высокополимерных соединений, имеющие удлиненную форму, взаимодействуют между собой и образуют рыхлые агрегаты, охватывающие собой весь объем золя. Таким путем внутри золя создается сетка, как бы каркас из соединившихся между собой частиц. Благодаря этому лиофильный золь приобретает характер эластичного тела и обнаруживает известные механические свойства, не наблюдающиеся у истинных растворов кристаллоидов. Такой золь называют структурированным. Внутренняя структура золя очень непрочна, подвижна, легко разрушается. Эластические свойства структурированных зольей выражены слабо и составляют лишь малую долю подобных свойств твердого тела, но все же они реально существуют.¹

Проявление механических свойств у лиофильных зольей наблюдали непосредственно под микроскопом, помещая в испытуемую жидкость малую крупинку магнитного металла (никеля) и действуя на нее извне магнитом.

¹ Такие системы называют квазиэластичными.

В жидкостях, не имеющих внутренней структуры, частичка никеля сдвигалась в магнитном поле на определенное расстояние и не возвращалась назад после удаления магнита. В золях же лиофильных коллоидов частичка тотчас же возвращалась на прежнее место, как только прекращалось действие магнитного поля. Однако при некоторых более значительных сдвигах частица назад уже не возвращалась, надо полагать, вследствие перехода за предел упругости структуры золя.

Внутренняя структура золя (упругие силы коллоидной «сетки») препятствует течению его по капилляру вискозиметра. Вследствие этого на опыте наблюдаются более высокие значения вязкости, чем у неструктурированных зольей той же концентрации. Чем выше давление, под которым происходит истечение жидкости из капилляра, тем сильнее нарушается внутренняя структура золя, тем ниже значения вязкости его, находимые опытным путем (см. данные табл. 50). Следовательно, при увеличении скорости движения слоев жидкости золь делается как бы менее вязким. Вязкость структурированных зольей, зависящая от давления, называется структурной или аномальной¹.

Для того чтобы определить структурную вязкость, находят опытным путем зависимость вязкости золя от давления. Чем сильнее выражена эта зависимость, тем более структурирован золь.

Существование внутренней структуры лиофильного золя дает возможность объяснить ряд явлений.

Сюда, в частности, относятся такие явления, как старение золя: хранение золя при постоянной температуре ведет к агрегированию частиц дисперсной фазы (коагуляционное структурообразование по П. А. Ребиндеру). В результате возникает аномальная вязкость таких систем.

На рис. 101 даны кривые зависимости вязкости 1%-ного золя желатина от давления. Кривая *a* относится к свежеприготовленному золю. Характер кривой показывает, что этот золь подчиняется закону Пуазейля. Кривая *b* получена для золя той же концентрации, но после спокойного стояния его в течение 3 час. Резкое падение вязкости последнего при повышении давления говорит о появлении в золе структуры.

Учение о структуре лиофильных зольей делает понятным явление тиксотропии (стр. 313). Механическое воздействие на

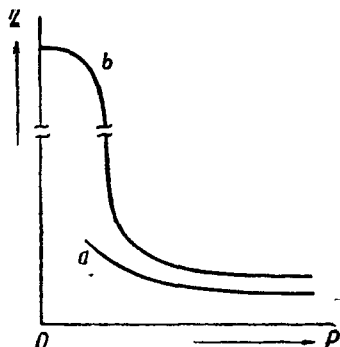


Рис. 101. Влияние старения золя на его вязкость.

зависимость, тем более

¹ Значения структурной вязкости лиофильных зольей, получаемые при помощи одного прибора, не совпадают с данными по другим приборам и, следовательно, не являются константами для данного золя.

структурированные золи (перемешивание, встряхивание, протягивание через узкие капилляры и т. п.) ведет к падению вязкости и увеличению текучести. Это может быть объяснено временным разрушением внутренней структуры лиофильного золя. При спокойном состоянии структура золя вновь восстанавливается, и золь приобретает свою первоначальную вязкость. Опыт можно повторить много раз, что является характерным для явления тиксотропии.

Структурообразование в золях имеет очень большое значение при протекании коллоидных растворов по трубе. Опытным путем установлено, что турбулентный режим у лиофильных золей возникает при более низких скоростях движения их, чем у нормальных жидкостей. Более легкий переход ламинарного режима в турбулентный при истечении золей лиофилов через капилляры связан с формой и свойствами частиц дисперсной фазы, а также с процессом структурообразования в подобных системах¹.

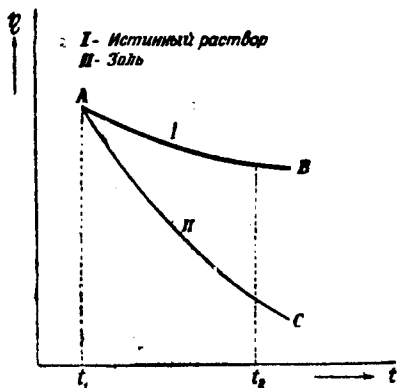


Рис. 102. Изменение вязкости дисперсных систем с температурой.

Механическая обработка (например, перекачка по трубам) гидрофильных коллоидных систем может оказывать существенное влияние на свойства получаемых из них затем студнеобразных масс, что необходимо учитывать при механизации некоторых производств в кондитерской промышленности.

В. И. Рогачев и В. А. Романчук в результате исследования тиксотропных свойств золей агара установили, что механическое воздействие (размешивание, давление) сказывается отрицательно в том случае, если гидрофильные коллоидные системы находятся при температуре мицеллярного структурообразования. При более высокой температуре (для агара от 60 и выше) механическое воздействие не уменьшает прочности студня, образующегося после охлаждения золя, что может быть использовано при механизации процессов изготовления таких продуктов, как желе, повидло, мармелады и т. д.

Структурная вязкость в большой степени зависит от концентрации золя. Так, например, 1%-ный раствор нитроклетчатки в ацетоне проявляет вязкость приблизительно в 150 раз большую, чем чистый ацетон при той же температуре, причем структурная вязкость очень быстро растет с концентрацией золя.

На рис. 102 схематически представлено влияние температуры на вязкость золя. Здесь взяты истинный раствор и лиофильный золь.

Здесь взяты истинный раствор и лиофильный золь.

¹ Необходимо иметь в виду, что при турбулентном истечении любой жидкости закон Пуазейля неприменим.

золь, имеющие одинаковую вязкость при некоторой температуре.

Чем выше температура золь, тем менее он структурирован и тем лучше он подчиняется закону Пуазейля. Для каждого такого золь имеется некоторая температура, выше которой этот золь теряет свою структуру и его «аномалии» вязкости исчезают. Например, для золь желатина такой температурой является 35—40°. Выше этой температуры золи желатина следуют закону Пуазейля и не обнаруживают структурной вязкости.

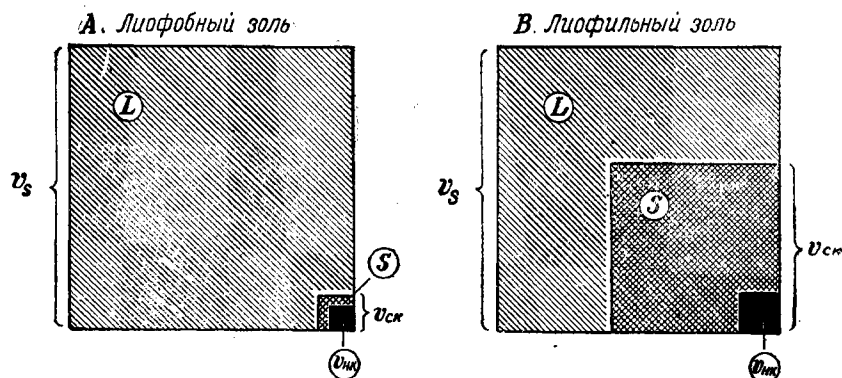


Рис. 103. Схематическое сопоставление объемов золь и дисперсной фазы для случаев лиофобного (А) и лиофильного (В) коллоидов.

При понижении температуры вязкость лиофильных золь чрезвычайно возрастает, во много раз превышая вязкость истинных растворов. При этом золь может превратиться в студень, приобретая определенные механические свойства. При нагревании студень вновь переходит в золь, что связано с более или менее сильным разрушением его внутренней структуры.

§ 9. Вычисление общей сольватации. Обозначим через S общую сольватацию коллоидно-дисперсной фазы, через L —объем свободного растворителя и через V_s —объем золь (общий объем всей системы). На рис. 103 схематически представлено соотношение этих объемов для лиофобного и лиофильного золь. $V_{нк}$ —объем коллоида в несольватированном состоянии. Общая сольватация S в лиофобных системах значительно меньше, чем в лиофильных.

Сольватация лиофилов в зольях может быть определена методом осмотического давления. Здесь в основу кладется неполное уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$P(V-b) = nRT,$$

где b —поправка на объем дисперсной фазы, а n —число молей ее.

В соответствии с этим, уравнение Вант-Гоффа в применении к лиофильным системам можно представить следующим образом:

$$\pi(V_s - V_{ck}) = nRT. \quad (17-5)$$

Здесь π — осмотическое давление золя, находимое опытным путем. В объем золя V_s введена поправка на объем сольватированного коллоида V_{ck} . Такая поправка необходима, так как сольватированные коллоидные частицы занимают значительную часть объема золя, тем самым существенно уменьшая объем свободного растворителя (рис. 103, В).

Обозначим через m массу сухого (несольватированного) коллоида, а через M — средний частичный вес дисперсной фазы. Тогда

$$n = \frac{m}{M}. \quad (a)$$

Далее, объем 1 г сольватированного коллоида обозначим через f (число сольватации); m граммов коллоида в сольватированном состоянии, очевидно, будут занимать объем $f \cdot m$, т. е.

$$V_{ck} = f \cdot m \quad (б)$$

Подставив из выражений (а) и (б) значения V_{ck} и n в формулу (17—5), получаем

$$\pi(V_s - f \cdot m) = \frac{m}{M} \cdot RT, \quad (в)$$

откуда находим следующую формулу для числа сольватации

$$f = \frac{V_s}{m} - \frac{1}{\pi} \cdot \frac{RT}{M}. \quad (17-6)$$

Этой формулой пользуются для расчета сольватации коллоидных частиц по осмотическому давлению золя. Числа сольватации, получаемые осмотическим методом, в общем являются величинами того же порядка, как и вычисляемые по вязкости лиофильных систем.

Следует обратить внимание на то, что приведенные выше соотношения действительны только при отсутствии пространственной структуры в гидрофильных коллоидных системах.

Процесс сольватации активных центров на поверхности молекул и мицелл высокополимерных соединений сопровождается выделением тепла, т. е. является экзотермическим (теплота сольватации). По тепловому эффекту взаимодействия лиофилов с растворителем также можно вычислять сольватацию.

Характер данной формы связи	I. Химическая связь (связь стехиометрическая) ¹		II. (связь в р
	ионная связь	молекулярная связь (гидратная вода)	адсорбционная
Условия образования данной формы связи с влагой	Химические реакции	Кристаллизация из раствора (образование кристаллогидратов)	Растворение в воде, связывание воды молекулами и ионами с образованием гидратных (сольватных) оболочек — гидратация в растворах
Причина, обуславливающая данную форму связи	Первичная валентность (электростатические силы взаимодействия)	Вторичные валентности (координационная связь)	Молекулы всех молекул
Примеры веществ, образующих данную форму связи	$\text{Ca}^{++} + \text{O}^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{OH}^-$	$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Вещества, образующие ионно-дисперсные или молекулярно-дисперсные водные растворы
Интенсивность данной формы связи — энергия связи	Очень сильная связь	Сильная связь	Связь с необратимая
Условия нарушения данной формы связи	Химический распад, например при прокаливании	Диссоциация гидрата (при нагревании)	Испарение влаги
Изменение вещества и связываемой воды вследствие осуществления данной формы связи	Образуется новое вещество. Вода, как таковая, исчезает, входя в состав нового вещества	Вещество резко изменяет свои свойства. Вода входит в структуру кристалла	Образуется истинный раствор. Вода входит в гидратные оболочки, а избыток ее находится в свободном состоянии в растворе

¹ Связь в строго определенных молекулярных соотношениях.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФОРМ СВЯЗИ ВЛАГИ С МАТЕРИАЛОМ

(видоизмененная схема П. А. Ребиндера)

Физико-химическая связь (различных, не строго определенных соотношениях)		III. Механическое удерживание (удерживание воды в неопределенных соотношениях)				
Физико-химическая связь (связь влаги в гидратных оболочках)		осмотическая связь	структурная связь	связь в микро-капиллярах	связь в макро-капиллярах	связь смачивания
Адсорбция влаги		Избирательная диффузия воды через полупроницаемую оболочку (мембрану)	Образование пространственной структуры (сетки) геля или студня	Поглощение воды из влажного воздуха либо непосредственным соприкосновением материала с водой	Поглощение воды непосредственным соприкосновением в сквозных капиллярах и поглощение из влажного воздуха в замкнутых капиллярах	Прилипание воды при непосредственном ее соприкосновении с поверхностью тела
Молекулярное силовое поле		Осмотическое давление	Вода захватывается механически при образовании структуры геля или студня	Капиллярное давление, обусловленное кривизной поверхности жидкости		Силы смачивания и образование искривленной свободной поверхности воды (например, висячей капли)
молекул и мицелл внешней и внутренней поверхностей	молекул внешних поверхностей	Растительные клетки с концентрированным раствором, в которые вода проникает из окружающей среды — менее концентрированного раствора или чистого растворителя	Студнеобразующие вещества (например, менее 1% твердой фазы + более 99% воды)	Тело с капиллярами диаметром меньше 10^{-5} см	Тело с капиллярами диаметром больше 10^{-5} см	Непористые смачиваемые (гидрофильные) тела (гидрофильные поверхности)
Гидрофильные тела	Гидрофобные тела	Слабая обратимая связь — удерживание воды в растворе	Механическое удерживание воды (мономолекулярный слой связан адсорбционно)	Механическое удерживание воды (слой у стенок связан адсорбционно)		Механическое удерживание воды (слой влаги у поверхности тела связан адсорбционно)
Средней интенсивности		Влагоотнятие, при наличии более концентрированного раствора вне клетки	Испарение, отжатие влаги давлением, нарушение структуры	Действие давления выше капиллярного (при наличии менисков)		Испарение
трудно обратимая	обратимая	Набухание. Понижение давления пара воды по законам теории растворов	Вещество меняет свои свойства, образуется квазитвердое тело. Происходит иммобилизация воды в структуре вещества. Вода не изменяет свои свойства	Основная масса удержанной воды является свободной и сохраняет свои свойства. Слой воды, связанной адсорбционно, изменяет свои свойства. Тело сохраняет свои основные (объемные) свойства, изменяются лишь поверхностные свойства вследствие образования слоев адсорбционно-связанной воды		
Десорбция	Дезадсорбция	Вещество меняет свои свойства — пластифицируется. Вода является понизителем твердости — пластификатором. Происходит набухание материала вследствие внедрения воды — дисперсионной среды в межмембранные пространства. В пределе образуется коллоидный раствор	Поверхностный слой тела меняет свои свойства вследствие того, что образуется поверхностный адсорбционный слой воды — гидратная оболочка (мономолекулярный слой связан наиболее сильно). Связанная часть влаги изменяет свои свойства			

§ 10. Основные типы связи влаги с дисперсной фазой в гидрофильных коллоидных системах. Различные исследователи отмечают ряд форм связи влаги с материалом. Наиболее рациональная классификация форм связи влаги с материалом (см. вклейку) предложена П. А. Ребиндером. В основу этой классификации положена энергия связи влаги с веществом или с его поверхностью как внешней, так и внутренней — в случае капиллярно-пористых или высокодисперсных (коллоидных) материалов. В отношении гидрофильных коллоидно-дисперсных систем можно в первом приближении особо отметить следующие формы связи влаги в этих системах.

Адсорбционная связь — истинная гидратация. В гидрофильных коллоидных системах она осуществляется путем связывания полярных молекул воды полярными группами высокополимеров. Процесс гидратации экзотермичен. Так, А. В. Думанский отмечает, что при адсорбции 1 г воды любым адсорбентом (безразлично, органическим или неорганическим), выделяется около 75 кал тепла. При этом наибольший тепловой эффект дает первый адсорбционный слой, последующие — во много раз меньший.

Адсорбционно-связанная влага удерживается коллоидно-дисперсной фазой наиболее прочно. Эта влага при высушивании материала удаляется наиболее трудно.

Истинная гидратация оказывает малое влияние на вязкость зелей. Однако при преобладании в дисперсных частицах неблокированных гидрофильных групп могут образовываться высоковязкие растворы и за счет сильно разросшихся гидратных слоев. Например, растворы некоторых растительных слизей проявляют значительно большую вязкость, чем равные им по весовой концентрации растворы таких веществ, как желатин, крахмальный клейстер или яичный альбумин.

Истинная гидратация частиц дисперсной фазы, в основе которой лежит экзотермический адсорбционный процесс, имеет место как в гидрофильных, так и в гидрофобных коллоидных системах.

Внутренняя структура гидрофильных коллоидных систем обуславливает наличие в этих системах особых форм связи, не характерных для гидрофобных коллоидов. Сюда относятся осмотическое связывание растворителя и его иммобилизация сложной построенной дисперсной фазой.

Осмотическое связывание растворителя имеет исключительно большое значение для практики пищевой промышленности¹.

Иммобилизация растворителя — механический захват его коллоидно-дисперсной фазой.

¹ Более подробно этот вопрос рассмотрен в книге А. Г. Кульмана «Коллоиды в хлебопечении», Пищепромиздат, 1953.

Основные случаи связывания растворителя дисперсной фазой, которые относят к иммобилизации:

а) растворитель, захваченный сложно построенной мицеллой при ее образовании и как бы замкнутый во внутренних областях ее (подобно тому, как, например, захватывается маточный раствор при кристаллизации многих веществ из растворов);

б) растворитель, механически («геометрически») изолированный от остальной массы жидкости в результате поступательного, вращательного и других видов броуновского движения коллоидных частиц. Сюда же относится растворитель, как бы отложенный в «бахроме» мицелл (в извилинах, складках частиц и т. п.);

в) растворитель, заключенный внутри частиц, свернувшихся в клубок, а также внутри рыхло построенных агрегатов частиц (молекулярные рои, рыхло построенные мицеллы, например мицеллы многих белков);

г) растворитель, задерживаемый в промежутках между структурными единицами лиофильных систем, а также в свободных пространствах между элементами сетки в структурированных золях. Сюда же относится иммобилизация растворителя в студнеобразных системах и т. д.

Изложенное показывает, что иммобилизация растворителя — процесс очень сложный. Можно отметить, что это наиболее обширный тип связывания растворителя.

Наиболее характерной особенностью процесса иммобилизации растворителя является именно механический его захват. Такой растворитель не связан какими-либо силами с коллоидно-дисперсной фазой. Иммобилизация растворителя не сопровождается тепловым эффектом (в отличие от истинной сольватации) и не влечет за собой изменение объема коллоидно-дисперсной фазы (в отличие от осмотической сольватации). Свойства растворителя не изменяются — он лишь «иммобилизован». Вязкость же системы увеличивается потому, что свободного растворителя, вследствие иммобилизации, становится меньше.

Различные виды сольватации (истинная, осмотическая и иммобилизация) вместе составляют общую сольватацию коллоидно-дисперсной фазы. Осмотическое связывание жидкости и иммобилизация обусловлены определенными структурными образованиями в золях. В связи с этим указанные два типа связывания растворителя можно объединить под общим названием структурной сольватации. Ее можно также назвать квазисольватацией в противоположность истинной, при которой растворитель непосредственно соединяется с коллоидно-дисперсной фазой и которая имеет первостепенное значение для устойчивости зольей лиофильных коллоидов (структурная сольватация в этом отношении существенной роли не играет).

В следующей схеме сопоставлены различные виды гидратации гидрофильного коллоида.

Общая гидратация

Истинная гидратация	Структурная гидратация (квазигидратация)	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Растворитель непосредственно связан с коллоидно-дисперсной фазой 2. Обуславливает устойчивость гидрофильной коллоидной системы 3. Дает положительный тепловой эффект 4. На вязкость коллоидной системы влияет мало 5. При гидратации объем каждой отдельной коллоидной частицы существенно не изменяется 	Осмотическое связывание растворителя	Иммобилизация
	<p>Объем дисперсной фазы сильно возрастает (мицелла набухает)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Непосредственной связи растворителя с коллоидно-дисперсной фазой нет 2. Устойчивости гидрофильных коллоидных систем способствует лишь в малой степени 3. При взаимодействии с дисперсной фазой тепловой эффект отсутствует 4. Вязкость золя резко повышается 	<p>Объем дисперсной фазы не возрастает: жидкость захвачена механически.</p>

Разнообразие форм связи растворителя в лиофильных системах говорит о том, что сольватированная частица и золь в целом у типичных лиофилов имеет сложное строение. Объем коллоидной фазы в таких системах суммируется из ряда величин

$$V_{ск} = V_{нк} + S_{общ} = V_{нк} + \underbrace{S_{ист} + S_{осм} + S_{им}}_{\text{общая сольватация}} \quad (17-7)$$

где: $V_{ск}$ — суммарный объем всех коллоидных частиц в сольватированном состоянии; $V_{нк}$ — объем тех же частиц в несольватированном состоянии; $S_{общ}$ — суммарный объем растворителя, связанный дисперсной фазой (общая сольватация); $S_{ист}$ — истинная сольватация; $S_{осм}$ — объем растворителя, связанного осмотически, и $S_{им}$ — объем растворителя, иммобилизованного в данном золе.

§ 11. Факторы, влияющие на гидратацию. На размер гидратации и ее характер влияют многие факторы. Большую роль здесь играют природа коллоидно-дисперсной фазы и природа растворителя. Так, осмотическое связывание растворителя особенно характерно для коллоидов, образующих дисперсные системы с прочно построенными мицеллами — осмотическими ячейками. Чем рыхлее структура мицеллы, как комплекса молекул-гигантов, тем осмотическая сольватация выражена слабее, постепенно переходя в иммобилизацию растворителя.

Вообще, чем полнее цепеобразная молекула защищена сольватной оболочкой, тем структурирование менее выражено, мала

будет и структурная сольватация. Последняя сводится к нулю в истинных растворах. И обратно: чем меньше истинная сольватация, тем легче идет агрегация и структурирование в золе и тем структурная сольватация выражена сильнее. Указанные взаимоотношения между лиофилом и дисперсионной средой, предопределяющие различные типы сольватации, позволяют говорить о «хорошем» и «плохом» растворителе для данного лиофила. В табл. 51 сопоставлены свойства лиофильных систем с обоими типами растворителя.

Таблица 51

Сопоставление свойств лиофильных систем с „плохой“ и „хорошей“ дисперсионной средой

Свойство дисперсной системы	„Плохой“ растворитель	„Хороший“ растворитель
Относительное количество радикалов лиофила, активно взаимодействующих с молекулами растворителя	Малое	Большое
Тепловой эффект сольватации	Мал	Значителен
Истинная сольватация	Малая	Значительная
Равновесие: молекулы ↔ мицеллы	Сдвинуто вправо (низкодисперсные системы)	Сдвинуто влево (высокodисперсные системы)
Частичная концентрация золя (при данной весовой концентрации)	Малая	Высокая
Осмотическое давление золя	Мало	Значительно
Структурная сольватация $S_{осм} + S_{имм}$	Значительная	Мала
Состав общей сольватации	$S_{общ} = S_{ист} + S_{осм} + S_{имм}$	$S_{общ} = S_{ист}$
Вязкость системы	Высокая ¹	Малая ²
Температурный коэффициент вязкости	Значителен ³	Незначителен
Температурный коэффициент общей сольватации	Значителен	Незначителен
Тенденция к структурированию золя и к застудневанию системы	Ясно выражены	Выражены слабо

На структурную сольватацию оказывают влияние все те факторы, которые способствуют образованию внутреннего коагуляционного каркаса. Так, повышение концентрации золя, усиливая процессы агрегации частиц и структурообразования, во многих случаях тем самым повышает относительное содержание

¹ За счет структурной сольватации, сильно влияющей на вязкость.

² Истинная сольватация мало влияет на вязкость системы (стр. 353).

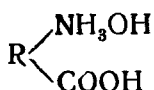
³ Главным образом за счет $S_{осм}$ и $S_{имм}$, при повышении температуры стремящихся к нулю.

структурно-связанной влаги. Разбавление зольей действует в противоположном направлении. Повышение температуры, препятствуя агрегационным процессам, в общем снижает гидратацию. Как показывают опытные данные, у многих высокомолекулярных веществ, коллоидизирующихся в золях, существует своя «критическая» температура, выше которой эти вещества не образуют мицеллярно-дисперсных двухфазных систем, а дают однофазные истинные растворы.

При изотермическом старении многих коллоидных систем равновесие *молекулы* \rightleftharpoons *мицеллы* сдвигается вправо. Далее может возникнуть коагуляционное структурообразование по всему объему золя, способное привести к полной иммобилизации всего свободного растворителя. При этом золь переходит в квазитвердое тело — гель. Роль структурной гидратации при этом резко возрастает.

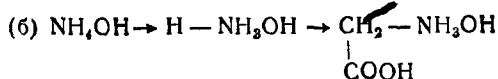
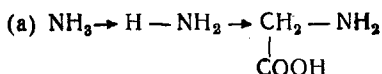
§ 12. Белки как электролиты. Изoeлектрическое состояние белков. Белковая молекула образована из большого количества различных α -аминокислот. Это в большой степени предопределяет химические свойства самих белков и в первую очередь их амфотерность.

Состав белковой частицы в водной среде условно можно выразить такой формулой:



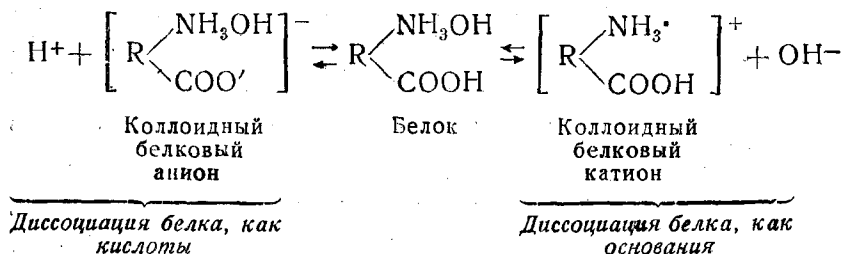
В этой формуле под R подразумевается сложный органический комплекс, содержащий переменное число остатков аминокислот, соединенных в цепеобразную молекулу белка полипептидными связями (см. стр. 333). Белки по своему характеру — сложные амфотерные электролиты. Кислотные свойства белков главным образом обуславливаются наличием в их составе свободных карбоксильных групп. Основные свойства определяют аминоклуппами и некоторыми другими группировками основного характера. При этом в сложной молекуле белка всегда содержится значительное число кислотных и основных групп. Следовательно, белки — слабые многоосновные кислоты и одновременно — слабые многокислотные основания.¹

¹ Гидратация аминных групп протекает аналогично реакции $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$. При этом аминокислоты можно рассматривать, как производные аммиака (а) или, соответственно, гидроокиси аммония (б):



Белковые частицы, как амфотерные электролиты, распадаются в водных средах на ионы по двум направлениям: и как кислота и как основание, причем одновременно образуются положительно заряженные ионы (катионы) и отрицательно заряженные ионы (анионы).

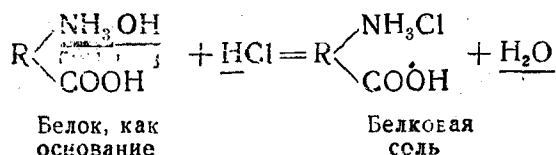
Состояние ионного равновесия в водной среде может быть выражено следующим образом:



Если диспергировать белки в чистой воде, то золи большинства из них обнаружат кислый характер. Это показывает, что кислотная диссоциация большинства белков преобладает над основной. Имеются также белки (например, глобин), которые в водных средах обнаруживают преобладание основного типа диссоциации. Следует, однако, заметить, что и кислотные и основные свойства белковых зольей выражены очень слабо, так как белковые вещества являются лишь слабыми электролитами.

Ионное равновесие искусственно может быть сдвинуто в ту или другую сторону. Это осуществляется путем изменения pH дисперсионной среды. Так, введение в раствор небольших количеств какой-нибудь сильной кислоты повышает концентрацию водородных ионов, т. е. снижает pH. Это действует на кислотную диссоциацию подавляющим образом и, наоборот, способствует основной (так как вводимые H⁺-ионы связывают гидроксильные ионы белка, причем он сам в этом случае играет роль основания).

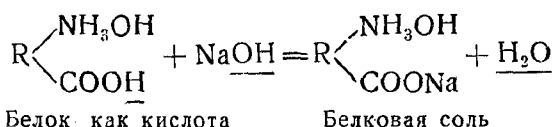
Белковые соли образуются по следующей реакции:



Белковая соль ионизирует в водной среде в большей степени, чем сам белок¹, причем образуется белковый коллоидный катион



Введение в гидрозоль белка небольших количеств какой-нибудь сильной щелочи снижает концентрацию водородных ионов, т. е. повышает pH. Это затрудняет диссоциацию белков по основному типу и способствует диссоциации по кислотному типу (вводимые OH⁻-ионы связывают H⁺-ионы белка, причем он сам в данном случае реагирует как кислота). Образуется белковая соль по уравнению



Эта соль также диссоциирует в большей степени, чем исходный белок, причем образуется белковый коллоидный анион



Гигантские молекулы белков и продукты их ассоциации (мицеллы белков) обладают способностью легко перезаряжаться. Это достигается путем изменения реакции среды.

Для перезарядки различных белков требуется различная концентрация водородных ионов. Так, для желатина имеем:

1. При pH < 4,7 желатин реагирует как основание; его ионы заряжены положительно и при электрофорезе движутся к катоду (гранула желатина при указанной концентрации H⁺-ионов является коллоидным катионом).

¹ Соли слабых кислот и сильных оснований, а также соли сильных кислот и слабых оснований вообще ионизируют лучше, чем сами кислоты и основания. Например, растворимые ацетаты диссоциируют лучше, чем сама уксусная кислота, соли аммония и сильных кислот диссоциируют лучше, чем гидроокись аммония, и т. д. При реакциях с белками последний выступает, как слабое основание (при взаимодействии с сильными кислотами) или как слабая кислота (при взаимодействии с сильными основаниями). То и другое дает белковые «соли», отличающиеся более высокой степенью электролитической диссоциации, чем сам белок в изoeлектрическом состоянии.

Соли белков со слабыми кислотами или слабыми основаниями подвергаются в водной среде гидролитической диссоциации (гидролизу).

2. При $pH > 4,7$ (и в том числе в чистой воде с $pH = 7$) желатин реагирует как кислота; его ионы заряжены отрицательно и при электрофорезе движутся к аноду (в данном случае гранула желатина является коллоидным анионом).

3. При $pH = 4,7$: изоэлектрическое состояние желатина. Степени электролитической диссоциации и по кислотному и по основному типу равны между собой и достигают минимума. Количество недиссоциированных частиц белка достигает максимума. Концентрации коллоидных белковых катионов и анионов равны между собой и выражаются незначительными величинами. Скорость электрофореза стремится к нулю, причем наблюдается медленный перенос небольшого количества коллоидных частиц одновременно к катоду и аноду.

Подобно желатину, и в отношении других белков мы можем говорить об определенном (для каждого белка различном) значении pH , при котором этот белок будет находиться в изоэлектрическом состоянии. Это значение pH называется изоэлектрической точкой белка.

Изоэлектрическая точка характеризуется при соответствующем ей pH следующим:

а) ионизация белка, как электролита, достигает наименьшей величины; количество ионогенных групп, участвующих в электролитической диссоциации ($-COOH$, $-NH_3OH$), минимально и равно между собой;

б) белок посылает в раствор малые, но равные между собой количества ионов H^+ и OH^- ;

в) подавляющее большинство белковых частиц находится в недиссоциированном состоянии или в виде амфионов.

У большинства белковых веществ преобладают кислотные свойства и их изоэлектрическая точка лежит в кислой среде. У некоторых же белков (протамины, гистоны и др.) более сильно выражены основные свойства. Изоэлектрическая точка этих белков, соответственно, лежит в щелочной области. В табл. 52 приведены величины pH для некоторых белков, соответствующие их изоэлектрическому состоянию.

Таблица 52

Изоэлектрические точки некоторых белков

Белок	Величина pH , соответствующая изоэлектрическому состоянию белка	Белок	Величина pH , соответствующая изоэлектрическому состоянию белка
Глобулин сывороточный	5,4	Глиадин	9,5
Альбумин яичный	4,7	Эдестин	6,8
Желатин	4,7	Гемоглобин	6,7
Казеин	4,7	Клейковина пшеницы	6,5—7
Шерсть	4,9	Гистон	8,5
Шелк	5,1	Глобин	8,4

Положение изоэлектрической точки зависит от наличия солей, причем анионы последних сдвигают ее в кислую сторону, а катионы — в щелочную. Например, обнаружилось, что при добавлении $K_3Fe(CN)_6$ с трехвалентным анионом изоэлектрическая точка желатина становится равной $pH=4,4$ (вместо 4,7), а при добавлении комплексной соли кобальта $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ с трехвалентным катионом изоэлектрическая точка того же золь становится равной $pH=4,9$.

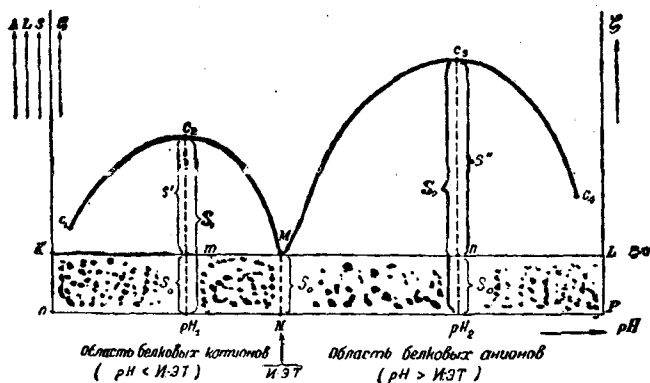


Рис. 104. Изменение истинной гидратации белка с изменением pH дисперсионной среды:

S_1 и S_2 —истинная гидратация; S_0 —электронейтральная истинная гидратация; S' и S'' —ионная истинная гидратация; L —общая растворимость белка; A —алкогольное число; ИЭТ—изоэлектрическая точка.

§ 13. Гидратация и устойчивость белковых золь. Гидратация дисперсной фазы в белковых золях имеет сложный характер. В основном здесь можно наметить два типа гидратации¹:

а) гидратация, мало зависящая от pH среды (при не слишком больших концентрациях кислоты или щелочи); гидратация этого типа обуславливается наличием активных к растворителю радикалов неионогенного характера (главным образом радикалов CO и NH). Назовем такую гидратацию электронейтральной и обозначим ее через s_0 . Величина s_0 при различных pH среды выражается линией KL , идущей параллельно оси абсцисс (рис. 104);

б) гидратация, сильно зависящая от pH среды; она связана с наличием ионогенных групп ($-COOH$ и $-NH_3OH$) у белковых частиц. В этом случае гидратация обуславливается существованием диффузного слоя противоионов H^+ или OH^- вокруг заряженных радикалов COO^- или, соответственно, NH_3^+ (двой-

¹ Здесь речь идет об истинной гидратации, мало влияющей на вязкость золь, но имеющей первостепенное значение для их устойчивости (структурная гидратация, как мы знаем, сильно влияет на вязкость золь, но не содействует устойчивости гидрофильных дисперсных систем).

ной электрический слой). Толщина этого слоя определяет собой электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) белковых частиц. Этот вид гидратации белка аналогичен гидрофобным системам и связан с наличием ионного стабилизатора¹.

Обозначим количество растворителя, связываемого белком таким путем, через s' (рН меньше изоэлектрической точки) и s'' (рН больше изоэлектрической точки)².

Полная истинная гидратация белка, когда золь не находится в изоэлектрическом состоянии, складывается из обоих видов гидратации.

$S_1 = s_0 + s'$ (при рН, меньшем изоэлектрической точки, например в точке рН₁);

$S_2 = s_0 + s''$ (при рН, большем изоэлектрической точки, например в точке рН₂).

Так как рН практически не влияет на величину s_0 , то влияние реакции среды на общую гидратацию белка идет через s' и s'' .

С переходом белка в изоэлектрическое состояние дзета-потенциал частиц сильно понижается. Величина s' (или, соответственно, s'') стремится к нулю, и вся истинная гидратация белка становится равной электронейтральной (точка М на рис. 104).

$$S = s_0.$$

Коллоидная частица белка в изоэлектрическом состоянии обладает наименьшими дзета-потенциалом и гидратацией. Отсюда, как следствие, белковые золи в указанном состоянии отличаются и наименьшей устойчивостью: белок особенно легко свертывается от нагревания и вообще легко выпадает в осадок от многих причин.

У некоторых белков s_0 настолько мало³, что этот вид гидратации сам по себе (без помощи ионной стабилизации) не в состоянии обеспечить устойчивость дисперсной фазы. Такие белки при переходе в изоэлектрическое состояние самопроизвольно выпадают в осадок. К числу белков этой категории относятся глобулин крови, эдестин, глиадин, казеин и некоторые другие. Золи их устойчивы только при значении рН, не равных изоэлектрическим точкам. Основным фактором устойчивости подобных

¹ В белковых золях ионная стабилизация возможна как за счет диссоциации ионогенных групп белка, так и за счет адсорбции ионов из жидкой фазы. В первом случае мы будем иметь дзета-потенциал ионизационного, а во втором — адсорбционного происхождения. Последний возникает при наличии в белковых золях посторонних электролитов. В данном параграфе ограничимся рассмотрением гидратации белков, связанной с дзета-потенциалом ионизационного происхождения.

² Следовательно, s' и s'' обозначают ионную гидратацию, которую в общем можно обозначить через $s_{и}$.

³ Электронейтральная гидратация s_0 у различных белковых веществ неодинакова (см. также стр. 368, рис. 106).

белков является заряд (ионная стабилизация) и в этом отношении они приближаются к гидрофобным коллоидным системам.

У других белков (например, у альбуминов) гидратация нейтральных частиц s_0 достаточна для того, чтобы предохранить белок в изоэлектрической точке от самопроизвольного выпадения в осадок. Однако золи и этих белков в изоэлектрическом состоянии также наименее устойчивы.

Осаждение их, например, спиртом в изоэлектрической точке протекает легче и полнее, чем при других значениях pH.

Осаждающее действие спирта основано на его способности отнимать связанную воду от гидратированных коллоидных частиц (дегидратирующее или «обезвоживающее» действие спирта). Чем больше величина гидратации коллоидных частиц, тем более высокая концентрация спирта необходима для того, чтобы дегидратировать белок и вызвать его осаждение. При этом о начале осаждения белка можно судить, например, по начинающемуся помутнению золя. То количество спирта, которое необходимо прибавить к золю для того, чтобы вызвать заметное осаждение дисперсной фазы, называется «алкогольным числом». Алкогольное число может служить мерой относительной стабильности гидрофильного золя.

Измерение алкогольного числа позволяет изучать изменение стабильности гидрофильных дисперсных систем под влиянием ряда факторов, в том числе и от pH среды. Опыт показал, что алкогольное число белковых золь имеет наименьшую величину в изоэлектрической точке и возрастает при изменении реакции среды в обе стороны от указанной точки (см. рис. 104).

Добавки кислот или щелочей к золю белка, находящемуся в изоэлектрическом состоянии, оказывают различное действие в зависимости от их концентрации. Малые добавки H⁺- или OH⁻-ионов переводят большие количества белка в ионное состояние. При этом толщина диффузного слоя противоионов и дзета-потенциал частиц увеличиваются, гидратация (за счет s' или s'') возрастает и устойчивость дисперсной фазы повышается. Электрически заряженные частицы белка (белковые ионы) гидратированы значительно лучше, чем незаряженные. Это обусловлено тем, что присутствующие в белковых ионах электрически заряженные группы COO⁻ и NH₃⁺ являются центрами связывания основных масс растворителя (величины s' и s'' обычно больше, чем s_0). Чем дальше pH среды от изоэлектрической точки, тем выше ионизация белка и тем выше дзета-потенциал частиц, их сольватация и, как следствие, тем более устойчив золь. При некоторых концентрациях H⁺-ионов, равных pH₁ и pH₂ (см. рис. 104), величины s' и s'' достигают максимума (точки c_2 и c_3 на кривой). Следовательно, и гидратация белка, равная $S_1 = s_0 + s'$ (или, соответственно $S_2 = s_0 + s''$), в данном случае также становится максимальной. В связи с этим белковые дисперсные системы при указанных условиях наиболее устойчивы.

При наличии в дисперсионной среде большой концентрации H⁺ или OH⁻-ионов происходит сжатие ионной атмосферы, и диффузный слой противоионов Q_1 (рис. 89А, стр. 303) переходит в плотный Q_3 (рис. 89С). Дзета-потенциал частиц при этом снова уменьшается (точки c_1 и c_4 , рис. 89), что вызывает резкое

понижение гидратации S за счет уменьшения величин z' и z'' . Устойчивость золя понижается, что может привести к его коагуляции и выпадению белковой фазы в осадок.¹

Все это показывает, что изоэлектрическая точка является величиной, определяющей ряд весьма важных свойств белков. Суммируя, можем сказать, что при изоэлектрическом состоянии белка достигают минимума: заряд частиц и их дзета-потенциал, истинная гидратация, устойчивость золя, частичная концентрация, осмотическое давление, вязкость, электропроводность, общая растворимость белка. Белки в изоэлектрической точке обнаруживают также минимальную способность набухать. Степень диссоциации белков в изоэлектрическом состоянии очень мала, основная масса их находится здесь в недиссоциированном состоянии.

В изоэлектрическом состоянии достигают максимума: свободная межфазная энергия, склонность к агрегации, коагуляции и необратимым процессам; растворы белков особенно легко свертываются от нагревания, дисперсная фаза выпадает от самых разнообразных причин, в частности от прибавления спирта.

§ 14. Двухмерное состояние белков. Известны нативные белки (например, кератин волос), поверхностный слой которых гидрофобен, а внутренние его слои гидрофильны. Гидрофобная поверхностная пленка необратимо адсорбированного белка образуется во всех случаях, когда белковый золь граничит с другой фазой (твердой, жидкой или газообразной).

Согласно В. А. Пчелину в пограничном слое (по поверхности раздела фаз) имеет место самопроизвольный необратимый процесс глубокой структурной перестройки белковой молекулы, имеющий денатурационный характер: глобула белка разворачивается, превращаясь при этом в двухмерную плоскую фигуру, площадь которой в сотни раз превышает площади, приходящиеся в поверхностном слое на молекулу таких простейших органических соединений, как жирные кислоты, спирты и т. п. При этом полипептидная цепь располагается в плоскости поверхностного слоя. Неполлярные боковые цепи, ранее скрытые внутри глобулы, теперь обнажаются, ориентируясь в направлении неполярной, в частности газовой, фазы; гидрофильные же боковые цепи направлены в сторону водной среды. При этом, в отличие от простейших поверхностно активных веществ, гидрофильные цепи не являются продолжением гидрофобных, так как в белковой молекуле к одной пептидной связи не могут присоединяться две боковые цепи. Таким образом, возникает пограничный мономолекулярный слой, состоящий из плоских (двухмерных) частиц белка. Толщина такого слоя соизмерима с размером молекул и, по-видимому, лежит в пределах 6—18 Å.

¹ В связи с этим для осаждения белковых веществ из растворов иногда пользуются сильными кислотами.

Двухмерное состояние белков в пограничном слое характеризуется рядом особенностей. Здесь наблюдается структурная асимметрия, которая выражается в резком различии гидрофильности обеих сторон поверхностного слоя. Так, сторона слоя, обращенная к водной фазе, гидрофильна (имеет значительное количество полярных групп) и сильно гидратирована. Противоположная сторона поверхностного слоя, обращенная к газовой фазе, гидрофобна. Следовательно, здесь имеет место односторонняя смачиваемость. Наблюдается склонность к образованию поверхностных гелей (даже при очень малой концентрации белка в объеме). Так, например, поверхностный слой желатина переходит в состояние геля задолго до объемного застудневания всего раствора белка. Двухмерное состояние белков в пограничном слое обуславливает поверхностную электрическую анизотропию, что вызывает известную разность потенциалов на границе раздела фаз. Поверхностное натяжение белковых растворов в основном определяется эффектом поверхностной (двухмерной) их денатурации.

Ряд процессов биологического и технического характера связан с двухмерным состоянием белка. Указанное состояние оказывает влияние, в частности, на такие функции белков, как защитное, эмульгирующее и пептизирующее действие. Все это необходимо учитывать при технической переработке белкового сырья.

§ 15. Коагуляция золь гидрофильных коллоидов по Думанскому. А. В. Думанский (1933) указывает, что золи гидрофильных коллоидов могут быть коагулированы определенными смесями неэлектролитов, из которых один является гидрофильной, а другой — гидрофобной жидкостью¹. В качестве таковых он рекомендует спирт и эфир. Для большинства гидрофильных золь можно подобрать такие соотношения золь, спирта и эфира, при которых дисперсная фаза полностью выпадает («высаливается») из раствора.

Действие спирта состоит в дегидратации коллоидных частиц. Эфир, растворяя добавленный спирт, создает с данным коллоидом гидрофобную систему, не давая возможности мицеллам коллоида гидратироваться.

Соотношение объемов золь, спирта и эфира для количественной коагуляции подбирается при помощи треугольной системы координат, предложенной Гиббсом и впервые примененной Думанским для изучения коллоидных систем, как трехкомпонентных. На этом основан метод весового определения коллоидов в водных растворах по Думанскому.

¹ К числу гидрофильных жидкостей относятся этиловый спирт, ацетон и др., к числу гидрофобных — простой эфир $(C_2H_5)_2O$, бензол, петролейный эфир и т. д. Гидрофильная жидкость смешивается с водой во всех отношениях, гидрофобная же — не смешивается.

Методом Думанского исследовались коллоиды муки, теста и хлеба (Кульман и Голосова), проведена количественная коагуляция гидрозолей альбумина, желатина, декстрина и крахмала (Думанская). Метод применялся для изучения коллоидных систем в сахарной, кондитерской, крахмалопаточной промышленности, виноделии, в дрожжевом производстве, пивоварении и т. д. Кульман (1936) исследовал влияние на коагулирующую способность комбинаций из различных гидрофильных и гидрофобных жидкостей. В результате им было установлено, что коагулирующая способность различных гидрофильных жидкостей в комбинации с одной и той же гидрофобной находится в прямой связи с диэлектрической постоянной гидрофильной жидкости. При исследовании различных гидрофобных жидкостей (при одной и той же гидрофильной) выяснилось, что большее значение имеют дипольный момент и диэлектрическая постоянная: с повышением их коагулирующая способность гидрофобной жидкости возрастает.

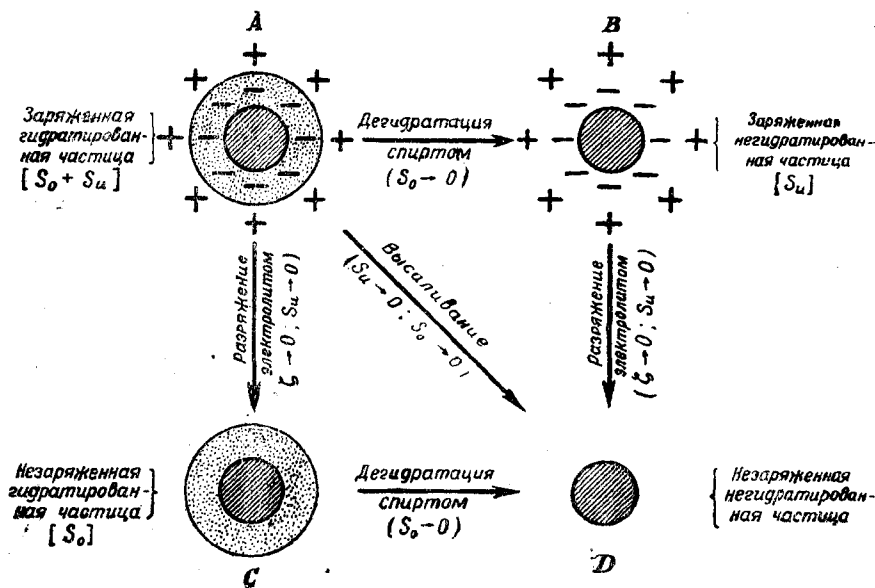


Рис. 105. Схема Кройта:
 S_0 — электронейтральная гидратация; S_u — ионная гидратация;
 ζ — электрокинетический потенциал.

§ 16. Схема коагуляции гидрофильных золей по Кройту. Принимая, что гидрофильные коллоидные системы стабилизированы зарядом частиц и гидратной оболочкой, Кройт дает следующую схему коагуляции этих систем (рис. 105). На этом рисунке:

А — заряженная гидратированная частица. Устойчивость ее в золе определяется факторами стабилизации: зарядом и гидратной оболочкой. Таким образом, здесь налицо S_u — ионная и S_0 — электронейтральная гидратация;

В — заряженная негидратированная (точнее — малогидрированная) частица. Она аналогична мицелле гидрофобного коллоида;

С — незаряженная гидратированная частица. Она стабилизирована только за счет электронейтральной гидратации S_0

($s_n \rightarrow 0$) и соответствует частице гидрофила в изоэлектрическом состоянии;

D — незаряженная негидратированная частица, лишенная обоих факторов стабилизации ($s_n \rightarrow 0$ и $s_0 \rightarrow 0$). Частица неустойчива и быстро образует коагулят с другими такими же частицами.

Кройт указывает два способа коагуляции гидрофильных зольей совместным действием электролитов и электронейтральных дегидрататоров.

Первый способ состоит в первоначальном разряжении мицелл малыми добавками электролитов с последующей дегидратацией частиц при помощи водоотнимающих веществ. На схеме Кройта этот путь соответствует направлению $A \rightarrow C \rightarrow D$.

Второй путь состоит в том, что частицы коллоида сначала подвергаются дегидратации действием спирта или ацетона, а затем они разряжаются введением в золь малых количеств электролита. Это соответствует направлению по схеме Кройта $A \rightarrow B \rightarrow D$.

Кройт показал, что оба пути равнозначны и что последовательность, в которой производятся эти воздействия, безразлична. Важно лишь, чтобы были удалены оба фактора стабилизации, так как удаление одного из них не приводит к явной коагуляции.

Возможен и третий путь коагуляции: применение сразу же больших концентраций электролита. Это — высаливание гидрофильного коллоида, при котором происходит одновременно и потеря заряда мицелл и их дегидратация. На схеме Кройта это соответствует направлению $A \rightarrow D$.

§ 17. Сравнение гидрозолей желатина и казеина. Схема Кройта дает общую картину коагуляции гидрофильных зольей. В отношении таких белков, как казеин, имеются некоторые особенности.

Казеин по сравнению со многими белками, например желатином, отличается пониженной гидрофильностью и в этом отношении он приближается к гидрофобным коллоидам. На рис. 106 дано сравнение условий устойчивости гидрозолей обоих упомянутых белков. Оси абсцисс MN и $M'N'$ на рисунке соответствуют дзета-потенциалу частиц, равному нулю.

Гидрозоль желатина (I), как видно из рисунка, устойчив даже при дзета-потенциале частиц, равном нулю и $s_n = 0$. Он устойчив не только в чистой воде (точка M), но и при наличии в дисперсионной среде некоторого количества спирта. При концентрации последнего, равной c_1 , достигается критическая величина электронейтральной гидратации s_0 (точка A). При дальнейшем повышении концентрации спирта наступает коагуляция. Чем выше дзета-потенциал частиц, тем более энергичная нужна дегидратация для того, чтобы вызвать коагуляцию золя, и тем выше должна быть концентрация спирта в дисперсионной среде. Например, при дзета-потенциале, равном ζ_1 (точка K), необходима концентрация спирта c_2 .

Казеиновый золь (II), в отличие от золя желатина, устойчив только в том случае, когда дзета-потенциал частиц превышает некоторую критическую величину (точка *B* на оси ординат). Если этот потенциал ниже *B*, казеиновый золь коагулирует даже в чистой воде (точка *M'* соответствует концентрации спирта, равной нулю). Повышение дзета-потенциала сверх критической

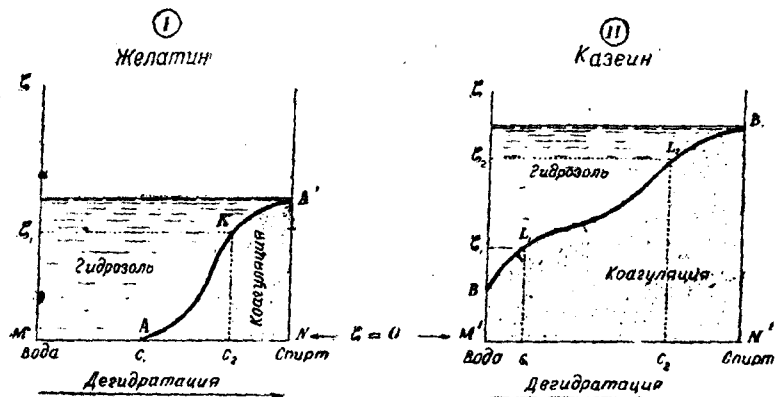


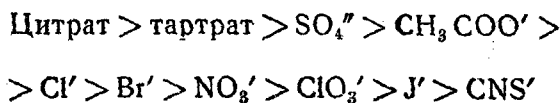
Рис. 106. Условия устойчивости золь желатина (I) и казеина (II)

величины способствует повышению устойчивости золя. Это видно из сопоставления точек L_1 и L_2 на рисунке при $\zeta_2 > \zeta_1$.

§ 18. Лиотропные ряды. При сравнении коагулирующего действия электролитов выяснилось, что различные ионы при одинаковых валентности и концентрации высаливают далеко неодинаково. Найдено, что высаливающая способность соли зависит от природы как катиона, так и аниона. Например, для того чтобы вызвать едва заметное помутнение щелочного золя яичного альбумина (при pH большем, чем при изоэлектрической точке), необходимы следующие, указанные в табл. 53, концентрации натриевых солей различных кислот.

Ионы J' и CNS' неспособны высаливать ни при какой концентрации, что и отмечено в таблице знаком ∞ .

В общем анионы могут быть расположены в следующий ряд по мере уменьшения их высаливающего действия (ряд Гофмейстера):



Концентрации коагуляции в молях/л натриевых солей различных кислот для щелочного золя яичного альбумина

Натриевая соль	Моль/л	Натриевая соль	Моль/л
Цитрат*	0,56	Нитрат NO_3'	5,42
Тартрат**	0,78	Хлорат ClO_3'	5,52
Сульфат SO_4''	0,80	Йодид I'	∞
Ацетат $\text{CH}_3\text{COO}'$	1,69	Роданид CNS'	∞
Хлорид Cl'	3,62		

* Цитратами называют соли лимонной кислоты.

** Тартратами называют соли винной кислоты.

Щелочные соли кислот, упомянутых в числе первых в ряду (например, цитрат калия, тартрат натрия и т. п.)¹, отличаются высоким высаливающим действием. В то же время во многих случаях замечено, что йодиды и роданиды не только сами не осаждают белка, но своим присутствием даже препятствуют другим анионам осажждать их.

Катионы по своему высаливающему действию также располагаются в определенный ряд (высаливающая способность уменьшается слева направо):

Одновалентные катионы: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

Двухвалентные катионы: $\text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ba}^{++}$

Рассматривая приведенные ряды катионов и анионов, можно сказать, что наиболее эффективными ионами-высаливателями являются Li^+ , Mg^{++} и SO_4'' и наименее эффективными — Cs^+ , Ba^{++} и CNS' . В связи с этим некоторые соли оказываются особенно подходящими для операции высаливания. К числу подобных солей, например, относятся: MgSO_4 , Na_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (катион аммония по высаливающему действию близок калию). Заметим, что высаливающее действие непосредственно не связано с большей или меньшей растворимостью соли. Так, MgCl_2 лучше растворим, чем MgSO_4 , но высаливает хуже.

Расположение ионов в ряды Гофмейстера связано с различиями в степени гидратации их. О последней можно судить по теплоте взаимодействия ионов с водой (теплота гидратации).

¹ Для высаливания применяют по преимуществу соли щелочных металлов потому, что другие катионы могут давать нерастворимые химические соединения, вызывая необратимость осаждения с белками.

Е. Гапон (1948) приводит следующие значения теплот гидратации катионов щелочных металлов (в ккал/г-ион):

Катионы	Li	Na	K	Rb	Cs
Теплота гидратации	140,0	117,0	93,0	86,0	80,0

Из этих данных видно, что наибольшая способность к гидратации свойственна литию, а наименьшая — цезию. В то же время первый из них обладает и наиболее сильным высаливающим действием, а цезий — наименьшим. Таким образом, ряды Гофмейстера выражают порядок, в котором располагаются ионы по их способности гидратироваться (связывать воду). В соответствии с этим говорят о лиотропном действии ионов, а ряды Гофмейстера называют лиотропными рядами.¹

Высаливающее действие катионов связано с их валентностью. Эффект высаливания двухвалентными катионами выше, чем одновалентными. Это объясняется тем, что первые являются носителями большего заряда и сами в большей степени гидратируются, чем вторые. Соответственно этому концентрация двухвалентных катионов, необходимая для высаливания, может быть меньше, чем одновалентных.

§ 19. Коацервация. Иногда при высаливании золь гидрофильных коллоидов типичная коагуляция с выделением хлопьев не наблюдается, а появляются многочисленные жидкие капли разных размеров. Капли постепенно сливаются между собой с образованием сплошного слоя. Происходит расслаивание золя на две жидкие фазы. Нижний слой — концентрированный золь, содержит всю или почти всю дисперсную фазу. Верхний слой представляет собой или чистый растворитель, или же очень разбавленный золь. Оба слоя отделены друг от друга ясно выраженной поверхностью раздела.

Описываемое явление получило название коацервации (по-латынски coacervatio — сгущивание). Вязкая фаза, содержащая весь или почти весь коллоид, называется коацерватом. Процесс коацервации обратим.

Явление коацервации можно наблюдать, если, например, к золю желатина в изoeлектрическом состоянии прибавить резорцин или танин. Аналогичное наблюдается, когда к золю альбумина постепенно прибавляют концентрированный раствор Na_2SO_4 .

Существует следующее объяснение явления коацервации. Гидратная оболочка частицы гидрофильного коллоида s_0 состоит из плотного слоя, содержащего предельно ориентированные молекулы связанной воды ($s_{пл}$) и диффузного слоя их ($s_{дифф}$), причем $s_0 = s_{пл} + s_{дифф}$. Частицы таким образом стабилизированы.

¹ Слово «лиотропный» значит «стремящийся к жидкости». Для случая водных сред (наиболее важных и распространенных) более подходили бы термины «гидротропное действие» и «гидротропные ряды».

Постепенное прибавление электролита (соли) к такому золю будет вызывать частичную дегидратацию его, причем от мицелл в первую очередь будут отрываться наименее прочно связанные с ней молекулы растворителя, образующие диффузный гидратный слой ($s_{дифф}$). В результате такой постепенной дегидратации рыхло построенная гидратная оболочка превратится в резко ограниченную ($s_{пл}$). На границе между ориентированной и неориентированной (свободной) водой увеличивается свободная поверхностная энергия, что ведет к понижению устойчивости золя. Если при этом золь находится в изоэлектрическом состоянии, то при скучивании коллоидные частицы начинают сливаться своими гидратными оболочками: у нескольких частиц создается общая гидратная оболочка из ориентированных молекул воды. В результате появляются капли коацервата. Сначала они имеют очень малые размеры и видимы только в микроскоп (микрокоацервация, рис. 107). Затем из них образуются крупные капли, видимые невооруженным глазом и, наконец, — сплошной слой (макрокоацервация).

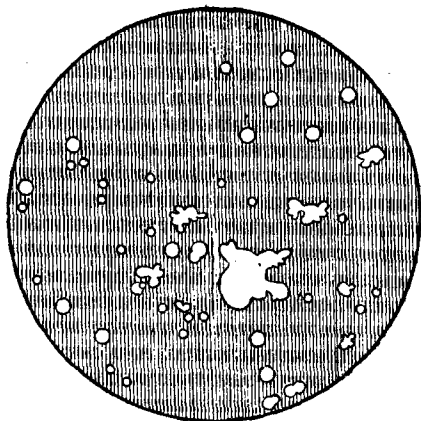


Рис. 107. Микрокоацервация.

Иногда процесс приостанавливается на стадии микрокоацервации (капельки длительно не сливаются друг с другом).

В. А. Пчелин считает необходимым допустить образование на границе фаз своего рода осадочной мембраны, включающей двухмерные белки и препятствующей смешиванию двух фаз¹.

В зависимости от концентрации прибавляемого электролита и длительности процесса коацервация может закончиться полной коагуляцией с выделением дисперсной фазы в виде хлопьев.

Таким образом, оба явления — образование коацервата и обычная коагуляция — требуют известной степени разряженности частиц и их дегидратации. При этом степень дегидратации частиц для каждого из указанных явлений различна: при коагуляции действием электролитов s_0 она совсем или почти совсем, при коацервации же — лишь частично (в пределах диффузного водного слоя).

Изложенное сопоставлено в табл. 54. В этой таблице, в соответствии с ранее принятыми обозначениями: $s_{пл}$ — гидратация коллоидных частиц, обусловливаемая существованием ионис-

¹ О двухмерных белках см. стр. 364.

атмосферы и связанная с определенной величиной дзета-потенциала частиц; s_0 — электронейтральная гидратация; $s_{пл}$ — гидратация частиц в виде плотного слоя предельно ориентированных молекул связанной воды; $s_{дифф}$ — диффузный слой связанной воды (переходной слой от плотного слоя к свободной воде с неориентированными молекулами ее).

Явление коацервации может возникнуть и при взаимодействии гидрофильных коллоидных систем между собой. В этом случае явление носит название комплексной коацервации.

Явление комплексной коацервации можно наблюдать, например, при сливании 5%-ного раствора желатина с 5%-ным раствором картофельного крахмала. Сначала наступает микрокоацервация, а через несколько часов образуются два слоя: нижний, — содержащий весь крахмал, и верхний, — содержащий весь желатин. Происходит расслаивание золя на две фазы, разделение между собой физической поверхностью.

В данном случае происходит дегидрирование частиц крахмала большим количеством более гидрофильного желатина. Таким образом, мы здесь имеем случай высаливания гидрофильного золя при помощи другого золя также гидрофильного (высаливание золя золем). Высаливающее действие желатина может быть столь эффективным, что во многих случаях менее гидрофильный крахмал (пшеничный, рисовый и т. п.) выпадает в твердом виде. Расслаивание наблюдается и при смешивании золь пектина и крахмала (А. В. Думанский).

Комплексную коацервацию можно наблюдать и при взаимодействии желатина и лецитина.

Комплексная коацервация наиболее часто наблюдается при взаимодействии двух противоположно заряженных золь гидрофильных коллоидов. В этом случае, благодаря различию в знаке зарядов, коллоидные частицы одного золя понижают дзета-потенциал и s_d другого золя до величин, ниже критических. У лиофобных систем это вызвало бы коагуляцию. У гидрофильных же золь этого нет, так как остается еще s_0 ($s_0 \neq 0$). Одновременно с понижением дзета-потенциала происходит и частичное высаливание гидрофила гидрофилом, сопряженное со снятием $s_{дифф}$, что и приводит к коацервации. При резких различиях в гидрофильности коллоидов (например, желатин и рисовый крахмал) у менее гидрофильного коллоида в значительной мере снижается и $s_{пл}$. Тогда коацервация переходит в коагуляцию с выделением менее гидрофильного коллоида из золя в виде твердой фазы (флокуляция).

В заключение отметим, что у некоторых гидрофильных коллоидов не удается получить однородную смесь золь. При энергичном перемешивании смесей таких золь образуются своеобразные эмульсии, в которых дисперсной фазой являются глобулы одного золя, а дисперсионной средой — золь другого коллоида.

Резюмируя, можно сказать, что явления, происходящие при взаимодействии двух золь, в первую очередь зависят от относительной гидрофильности их. Здесь, вообще говоря, возможны следующие типичные случаи.

Таблица 54

Влияние изменения условий стабилизации золя гидрофильного коллоида на его состояние

Операция	Вносимое изменение	Остающиеся факторы стабилизации золя	Состояние гидрофильной коллоидной системы
Исходный золь	—	s_{μ} , а также $s_0 = s_{\mu} + s_{\text{дифф}}$	Коллоидная система хорошо стабилизирована
Прибавление малых концентраций электролита	Снятие s_{μ} ($s_{\mu} \rightarrow 0$ и $\zeta \rightarrow 0$)	$s_0 = s_{\mu} + s_{\text{дифф}}$	Изoeлектрическое состояние золя (лабильное)
Умеренное воздействие дегидрататорами (средние концентрации солей, спирта)	Снятие $s_{\text{дифф}}$	s_{μ}	Коацервация
Сильное воздействие дегидрататорами (солями, спиртом в высоких концентрациях)	Снятие s_{μ}	—	Коагуляция (флокуляция)

1. Коллоид A во много раз гидрофильнее коллоида B . В этом случае золь A явится хорошим высаливателем в отношении коллоида B , причем последний выделится из золя в виде хлопьев (коагуляция золя B солем A).

2. Коллоид A гидрофильнее коллоида B , но менее резко, чем в первом случае. Золь A может вызвать коацервацию золя B . Последний образует вязкий слой, содержащий гидратированные (за счет s_{μ}) частицы коллоида B .

3. Коллоид A приблизительно так же гидрофилен, как и B . Золи A и B либо смешиваются между собой во всех отношениях, либо расслаиваются с образованием двух достаточно жидких фаз.

4. Коллоид B гидрофильнее A . В этом случае золь B будет или высаливать коллоид A , или вызывать коацервацию золя A .

На приведенные простые соотношения налагается еще влияние pH (в особенности в отношении амфотерных коллоидов), концентрации электролитов или наличие каких-либо других дегидрататоров (спирта, ацетона и т. д.), которые также смещают в ту или иную сторону равновесие:

расслаивание \rightleftharpoons коацервация \rightleftharpoons флокуляция

§ 20. Денатурация белков. С коагуляцией гидрофильных коллоидов тесно связано одно явление, характерное только для белков, — это свертывание их. Типичным примером может служить свертывание куриного белка (альбумина) при варке: из

прозрачного, растворимого в воде вещества он превращается в твердую непрозрачную, не растворимую в воде массу.

При свертывании происходит глубокое изменение самого белка. Такой белок называют денатурированным в отличие от природного, естественного, называемого нативным. Денатурация специфична для растворов глобулярных белков. Золи денатурированных белков по своим свойствам близки гидрофобным зольям и резко отличаются от гидрофильных коллоидных растворов нативных белков.

Исследования показали, что свертывание белка при нагревании складывается из двух различных процессов:

- 1) понижения растворимости белка в изоэлектрической точке, связанного с гидрофобизацией его (собственно денатурация);
- 2) коагуляции зольей денатурированного белка.

Обе указанные стадии возможно отделить одну от другой. Например, если альбумин кипятить некоторое время в разбавленной кислоте, то белок денатурируется, но не выпадает из раствора (не коагулирует). Однако, если этот золь действием щелочи или при помощи диализа довести до изоэлектрического состояния, то наступает явная коагуляция его. Аналогично этому, растворы многих белков, не содержащие солей, могут быть нагреты достаточно сильно, и выпадения денатурированного белка в осадок наблюдаться не будет.

Денатурация охватывает разнообразные явления. Сущность процесса недостаточно еще выяснена. Этот процесс, по-видимому, связан с известными структурными изменениями самой молекулы белка, протекающими без разрыва внутренних пептидных связей. Д. Талмуд дает следующую молекулярно-физическую картину тепловой денатурации. Нагревание растягивает глобулу белка. Это ведет к растягиванию последней, причем гидрофобные участки, которые ранее были спрятаны в ядре глобулы, теперь приходят в соприкосновение с водой, тем самым гидрофобизируя поверхность белковой частицы. Отсюда понижение растворимости денатурированного белка в изоэлектрической точке. Кроме того, при растягивании глобулы облегчается агрегирование полипептидных цепей по месту неполярных участков. Возможно, что при денатурации происходит взаимодействие карбоксильных и аминных групп, причем амфифильный характер белка изменяется. Предполагают появление в белке при его денатурации некоторых новых радикалов, не характерных для нативного белка. Установлена активизация ряда химических групп (сульфгидрильных SH, S—S, фенольных и др.).

Исследование при помощи рентгеновских лучей показало, что денатурированные белки отличаются от нативных более ясно выраженной кристаллической структурой. У глобулярных белков намечается переход к волокнистому строению. Этим объясняют

наблюдающееся повышение вязкости белковых золей при денатурации их.

Констатированы следующие основные различия между денатурированными и нативными белками.

1. Денатурированный белок нерастворим в изoeлектрическом состоянии. В этом состоянии указанные белки в золях наименее стойчивы. В изoeлектрической точке достигается максимальная скорость коагуляции денатурированного белка.

2. Изменяется асимметрия глобулярных молекул многих белков. Так, по данным Н. Ф. Ермоленко и Д. З. Гинзбург, под действием мочевины, как денатурирующего фактора, степень симметрии молекул некоторых видов растительного белка увеличивается вдвое. Это характерное для денатурации белка явление говорит о существенном изменении структуры белковой молекулы. При этом, согласно А. Г. Пасынскому, в белковой глобуле рвется одновременно большое число связей (в 20—40 местах сразу).

3. Денатурированные белки растворимы в разбавленных кислотах и щелочах. Образующиеся при этом коллоидные растворы ведут себя, как гидрофобные золи. Подобно другим гидрофобным золям, коллоидные растворы денатурированных белков устойчивы лишь при наличии у частиц определенного электрокинетического потенциала. Коагуляция таких золей электролитами протекает совершенно аналогично гидрофобным коллоидным системам. Продукты коагуляции золей денатурированных белков содержат значительно меньше связанной воды, чем нативных белков.

4. При денатурации белка наблюдается смещение изoeлектрической точки его. Например, указанная точка нативного фибриногена лежит при pH 4,7, а денатурированного — при pH 5,2. При денатурации сывороточного альбумина изoeлектрическая точка меняется от pH 4,6 до pH 5,4. Указанное говорит об изменениях при денатурации количеств поверхностно расположенных ионогенных групп в мицелле белка¹. Характерно, что изoeлектрическая точка белков при солевой и тепловой денатурации смещается в разные стороны.

5. Растворы денатурированных белков при прочих равных условиях имеют более высокую вязкость и более низкое поверхностное натяжение по сравнению с растворами нативных белков.

6. При денатурации изменяется удельное оптическое вращение белков.

7. Устойчивость к действию ферментов понижается.

Констатированы и другие особенности денатурированных белков по сравнению с теми же белками, но в нативном состоянии.

¹ Некоторые авторы находят, что денатурированные белки более богаты свободными группами — COOH и — NH_2OH .

Условия, при которых возникает денатурация белков, весьма разнообразны, при этом продукт денатурации имеет характерные для каждого денатурирующего агента черты.

1. Денатурация при повышении температуры. Это — наиболее обычный случай. Он более изучен, чем другие способы денатурации. Тепловая денатурация наиболее характерна для двух групп белков — альбуминов и глобулинов. Температура, при которой происходит денатурация, для различных белков различна. Для многих из них она лежит в пределах 55—60°, для некоторых белков — выше. Указанная температура зависит также от присутствия в белковой системе электролитов и неэлектролитов. Из электролитов главное влияние оказывают анионы, которые по своему действию располагаются в лиотропный ряд¹. Прибавление к белковому раствору сахарозы в значительной степени предохраняет их от денатурации.

Для денатурации белка необходимо присутствие некоторого минимального количества воды. Безводный белок при нагревании не подвергается денатурации. Например, сухой альбумин выдерживает длительное нагревание в струе сухого воздуха при температуре 120° без заметного изменения растворимости его².

Тепловая денатурация и коагуляция белков имеют большое значение в технологических процессах пищевой промышленности (хлебопечение, производство мясных и рыбных консервов и др)³.

2. Денатурация светом. Ультрафиолетовый и солнечный свет вызывает денатурацию белков, подобно действию тепла. Она также характерна для альбуминов и глобулинов.

3. Химическая денатурация. Свертывание белков происходит при воздействии многих химических реагентов, как-то: фенолы (например, карболовая кислота), альдегиды (например, формалин), пикриновая, трихлоруксусная, метафосфорная кислоты, танин и другие вещества. Сюда же относятся необратимое осаждение белков солями тяжелых металлов (соли Fe, Cu, Pb, Hg). При этом белковые вещества вступают в прочные соединения с ними. Далее, белки типа альбумина, глобулина и казеина переводятся в нерастворимое состояние действием концентрированных сильных минеральных кислот, а также щелочей.

Здесь же отметим, что крепкие растворы мочевины денатурируют альбумины и глобулины, разбавленные растворы роданидов и салицилатов денатурируют гемоглобин, яичный альбумин, миоген. Крепкий аммиак денатурирует гистоны и т. д.

¹ При изучении влияния электролитов на денатурацию белка необходимо различать два эффекта: влияние электролитов на собственно денатурацию и отдельно на коагуляцию денатурированного белка.

² Нагревание того же белка с паром до указанной температуры денатурирует его в течение нескольких минут.

³ Д. И. Лобанов (1935) показал, что пептизация белков мяса во время варки сильно понижается и зависит от состава мяса, температуры и продолжительности нагревания.

4. Денатурация спиртами и ацетоном. Указанные вещества при воздействии на белки переводят их в нерастворимое в воде состояние, характерное для денатурированных белков. При этом высокомолекулярные спирты действуют энергичнее, чем низкомолекулярные.

5. Денатурация в адсорбционных слоях. Это — особый вид денатурации. Сущность его состоит в том, что белки, положительно адсорбируемые поверхностями раздела фаз, претерпевают в мономолекулярных пограничных слоях денатурацию и становятся нерастворимыми. Образование пленок свернувшегося белка объясняет их способность образовывать стойкую, долго сохраняющуюся пену. Сюда, например, относится вспенивание яичного белка, сопровождающееся денатурацией белковых пленок, образующих пузырьки пены (стр. 328).

Можно отметить и другие случаи денатурации белков: денатурация замораживанием, при сильном встряхивании, при применении высоких давлений (яичный альбумин и казеин под давлением 7000 атмосфер денатурируются), действием ультразвука, лучей Рентгена и т. д. Все указанное говорит о большом разнообразии факторов, вызывающих денатурацию белков.

Процесс денатурации необратим в том смысле, что белок не восстанавливает своих исходных свойств при простом удалении денатурирующего агента. Из этого делалось заключение о необратимости указанного процесса вообще. В настоящее время доказана принципиальная обратимость процесса денатурации белков.

Ряд авторов считает, что явление денатурации играет большую роль во многих биологических процессах (деление клетки и т. п.).

§ 21. Взаимодействие между золями гидрофильных и гидрофобных коллоидов. Гидрофильные коллоиды при прибавлении их к золям гидрофобных резко влияют на устойчивость последних, сдвигая в ту или другую сторону порог коагуляции их.

Как мы знаем, золи типичных гидрофобных коллоидов (Au, Ag, Pt, As₂S₃ и т. п.) легко коагулируют при прибавлении к ним малых количеств электролитов (миллиграммы на литр).

Совершенно иная картина наблюдается, если, например, к золю золота (гидрофобный коллоид) прибавить небольшое количество желатина (гидрофильный коллоид). Гидрозоль золота становится при этом значительно более устойчивым. Так, при прибавлении электролитов даже в количествах, значительно превосходящих порог коагуляции, а также при длительном стоянии указанный золь не испытывает даже первых стадий коагуляции, проявляющихся в перемене окраски. Концентрацию золя теперь можно сильно повысить без выпадения дисперсной фазы в осадок. Более того, золь можно даже выпарить, причем полученный сухой препарат с водой снова образует прежний золь. Таким образом, гидрофобный золь золота в результате обработки его же

литном приоб- свойства гидрофильного золя и стал обрати-
мым. Подоб- явление наблюдается, если вообще к какому-
нибудь гидрофобному золю прибавить известные (в общем не-
большие) количества гидрофильных коллоидов.

Повышение устойчивости гидрофобных коллоидных систем
путем прибавления к ним гидрофильных коллоидов получило на-
звание защиты. Вещества, препятствующие коагуляции гид-
рофобных (и вообще лиофобных) зольей, носят название за-
щитных коллоидов.

К защитным веществам в водных средах относятся:

1. Белковые вещества: желатин, альбумин, глобулин и др., а также ка-
зеинаты, протальбинаты калия и натрия.

2. Мыла и мылообразующие вещества: олеаты, пальмитаты калия и на-
трия, сульфокислоты и их соли калия и натрия, холаты.

3. Высокомолекулярные углеводы: полисахариды (декстрин, крахмал и
др).

4. Глюкозиды (сапонин), органические дубители (таниды) и др.

В дисперсных системах с неполярной дисперсионной средой (бензол,
жидкие углеводороды алифатического ряда, вазелиновое масло и т. д.) за-
щитными являются все поверхностно активные вещества дифильной струк-
туры. Сюда относятся жирные кислоты и их соли, спирты, фенолы, амины
и др. Защитное действие этих веществ тем сильнее, чем длиннее углеводо-
родная цепь при данной полярной группе (последнее способствует адсорб-
ции, ориентации и сольватации и, следовательно, стабилизации).

В табл. 55 приведены важнейшие защитные коллоиды и ука-
заны гидрофобные золи, ими особенно хорошо защищаемые.

Таблица 55

Важнейшие защитные коллоиды

Защитный коллоид	Особенно хорошо защищают золи следующих веществ
Альбумин	Au, Pt, Ag, соли Hg, Cu, As, Pb, Sn, Al, Mo, W
Амилдекстрин	SiO ₂
Казеин	Ag, Cu, Hg, HgI
Декстрин	Ag, Hg
Желатин	Pt, Au, Ag, галоидные соли Ag; HgS, Hg, HgO, S
Гуммиарабик	Платиновые металлы, Hg, HgS, Cu, WO ₃ , S, графит, Cr ₂ O ₃ , MoO ₃
Каучук	Органозоли Pb, Cu

Сравнение защитного действия различных гидрофильных кол-
лоидов производится по отношению к одному и тому же гидро-
фобному золю. В качестве такого стандарта избран красный золь

золота, приготовленный по строго определенной методике. Такой выбор имеет свои преимущества. Золь золота можно приготовить достаточно монодисперсным. Этот золь весьма чувствителен к действию электролитов, легко коагулирует. При этом начало коагуляции легко устанавливается по перемене окраски золь из красного в фиолетовый.

Для количественной характеристики защитного действия определяют опытным путем то минимальное количество данного коллоида в миллиграммах, которое еще в состоянии воспрепятствовать коагуляции 10 см^3 стандартного золь золота при прибавлении к нему 1 см^3 10%-ного раствора хлористого натрия. Эта величина названа «золотым числом».

В табл. 56 даны золотые числа для типичных защитных коллоидов.

Таблица 56

Защитное действие некоторых коллоидов

Коллоид	Золотое число m	Обратное золотое число $a = 1/m$	Золотое число в пересчете на 1 мг защищаемого коллоида
Желатин	0,008	125	0,013
Казеинат натрия	0,01	100	0,016
Гемоглобин	0,05	20	0,083
Альбумин	0,15	6,7	0,249
Крахмал картофельный	25,00	0,04	41,5

Защитное действие данного гидрофильного коллоида тем выше, чем меньше золотое число. В связи с этим защитную способность удобно выражать через обратное золотое число $a=1/m$ (Песков).

Эта величина непосредственно указывает относительную защитную способность гидрофила (вторая колонка в таблице).

Из таблицы видно, какие, в общем, малые количества гидрофильного коллоида нужны для защиты такого типичного гидрофобного золь, как коллоидный раствор золота. Так, на 1 мг Au требуется всего 0,013 мг желатина.

Из таблицы также видно, что различные гидрофилы защищают золь золота далеко не одинаково. В этом отношении желатин стоит на первом месте, а крахмал, среди указанных веществ, — на последнем.

Защитное действие данного гидрофильного коллоида зависит от многих условий: от природы дисперсных частиц защищаемого золь, степени дисперсности, присутствия примесей, pH среды и т. д. Так, желатин хотя и стоит на первом месте по своему защитному действию по отношению к золь золота, но коллоидный раствор краски конго-рубин он защищает

шесть раз слабее, чем, например, казеинат натрия. Таким образом, золотые числа имеют условное значение.

Для сравнительной характеристики защитной способности гидрофильных коллоидов, кроме золя золота, были предложены и другие стандартные коллоидные растворы. Так, для этих целей пользуются также раствором красителя конго-рубин («рубиновое число»)¹. Были также предложены серебряные, железные числа и др. Все эти «числа» по отношению к данному защитному коллоиду не совпадают между собой и имеют относительный характер.

В некоторых случаях прибавление гидрофильного коллоида к золю гидрофобного в количестве, недостаточном для защиты, приводит к прямо противоположному результату: устойчивость гидрофобного золя резко понижается. Такой золь становится очень чувствительным к малейшим добавкам электролитов и легко коагулирует. Явление понижения устойчивости гидрофобных золь при прибавлении к ним малых количеств гидрофилов получило название сенсibilизации².

Сенсibilизаторами могут служить те же самые вещества, какие являются защитными, но взятые в весьма малых количествах. При повышении концентрации их сенсibilизация переходит в защиту.

Явления защиты и сенсibilизации объясняют адсорбционным взаимодействием между частицами гидрофильного и гидрофобного коллоидов. При этом характер явления — защита или сенсibilизация — непосредственно зависит от структуры адсорбционного комплекса, в первую очередь от его поверхностных свойств. Указанное в большой мере предопределяется соотношением количеств частиц гидрофильного и гидрофобного коллоидов, а также относительными размерами их.

При численном перевесе высокодисперсных частиц лиофила последний образует на поверхности мицелл гидрофоба адсорбционный защитный слой³. Вследствие уплотненного расположения гидрофила в этом слое он приобретает характер высоковязкого геля. Это сообщает подобным защитным оболочкам значительную механическую прочность.

Далее, жидкостные оболочки адсорбируемых гидрофильных частиц сливаются между собой, в результате чего вокруг мицеллы гидрофоба создается гидратная оболочка — слой прочно связанной воды.

¹ Конго-рубин представляет собой натриевую соль кислоты, которая в свободном состоянии имеет синий цвет. Рубиновое число показывает, сколько миллиграммов защитного коллоида в состоянии защитить от перемены окраски 100 см³ 0,01%-ного раствора красителя.

² «Сенсibilизация» — повышение чувствительности.

³ Толщина защитного слоя обычно значительно меньше диаметра защищаемой частицы. Например, при защите желатином гидрозоля золота частицами диаметром 25 μ защитный слой, по определениям Зигмонди, имеет толщину около 0,8 μ . Отсюда понятна необходимость лишь малых количеств гидрофила для защиты гидрофобных золь (см. табл. 56).

Таким образом, гидрофобный коллоид за счет адсорбции гидрофила приобретает электронейтральную гидратацию s_0 . В результате этого гидрофобный золь становится мало чувствительным к электролитной коагуляции, и вся система вообще приобретает характер гидрофильной. В этом случае мы имеем дело с явлением защиты.

При недостаточном количестве частиц гидрофильного коллоида и сравнительной крупности их соотношения меняются. При адсорбционном взаимодействии частиц гидрофила и гидрофоба образуется адсорбционный комплекс, поверхность которого покрыта частицами гидрофобного коллоида. Получаются крупные, промоздкие агрегаты, обладающие в целом гидрофобным характером и малоустойчивые. В результате этого устойчивость гидрофобного золя понижается; в некоторых случаях возникает и коагуляция его. Здесь мы имеем дело с явлением сенсibilизации.

Для случая защиты и сенсibilизации дисперсных систем действием поверхностно активных веществ П. А. Ребиндер дает следующую схему.

В дисперсных системах с водной дисперсионной средой возможна ориентация адсорбированных молекул поверхностно активного вещества полярными группами к поверхности гидрофобной частицы, а неполярными углеводородными цепями — в водную дисперсионную среду. Такая ориентация снимает с частиц защитную гидратную оболочку, гидрофобизирует поверхность их. В результате облегчается сливание частиц в сгустки — агрегаты, т. е. коагуляция их. Таким образом, здесь имеет место сенсibilизация дисперсной системы.

Если в дисперсной системе имеется достаточная концентрация поверхностно активного вещества, то на первом адсорбционном слое может образоваться второй с обратной ориентацией молекул — полярными группами наружу (в водную дисперсионную среду). Это приведет к гидрофилизации поверхности гидрофобной частицы: она получает защитную гидратную оболочку, характерную для гидрофильных дисперсных систем.

Сенсibilизация переходит в защиту, и гидрофобный золь стабилизируется.

Защитное действие гидрофильных коллоидов сказывается и при выпадении в осадок многих нерастворимых в воде солей, препятствуя этому процессу. Как только образуются мельчайшие субмикроскопические кристаллики, они тотчас же покрываются слоем защитного коллоида, что приостанавливает дальнейший рост кристаллов. Это равносильно повышению растворимости соли. Так, например, количество соли, удерживаемой в присутствии белка в жидкой фазе, для CaCO_3 увеличивается в 5 раз, а для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — в 2 раза.

Защитное действие находит довольно широкое применение на практике. Так, в медицине большое значение как антисептики имеют коллоидные препараты серебра, защищенные различными гидрофилами (колларгол, протаргол, лизаргин). В качестве катализаторов (особенно в органических синтезах) применяются защищенные золи многих металлов. Л. Н. Нечаев

тем введения в вино защитных коллоидов добился значительного удлинения сроков хранения вин без потери ими прозрачности.

Наконец, отметим, что явление защиты используется при изучении процесса коагуляции гидрофобных золей ультрамикроскопическим методом. Это возможно благодаря тому, что гидрофобные частицы и после защиты их гидрофильными коллоидами сохраняют свои прежние оптические свойства (они хорошо видимы в ультрамикроскоп).

Кроме органических защитных коллоидов, известны и неорганические. Так, известный касснев пурпур представляет собой гидрозоль золота, защищенный оловянной кислотой. Получены стойкие золи Pd, Se, Fe, Au, Cu, Rh, Bi, Sb, стабилизированные оловянной или титановой кислотой.

В свою очередь, явление сенсibilизации наблюдается и между гидрофильными коллоидами. Например, гуммиарабик сенсibilизируется небольшим количеством желатина, также сенсibilизируется и трагант. Многие красители сенсibilизируются глобулином, бензопурпурин — желатином и т. д.

СТУДНЕОБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

§ 1. Классификация студней. Наряду с рассмотренными жидкими существуют также коллоидные системы, в большей или меньшей степени обладающие свойствами твердого тела. Это — студни или гели. При этом, если в твердообразное состояние перешел истинный раствор высокомолекулярного вещества, то такую систему называют студнем. Гелями же считают отвердевшие мицеллярные или грубодисперсные коллоидные системы.

Существуют студни, содержащие весьма мало сухого вещества (1—2%, а иногда и менее). Такие богатые жидкостью студнеобразные системы получили название *лиогелей*. Примеры: кисель, простокваша, студень, как пищевое блюдо и др.

К числу гелей причисляют также сухие, часто роговидные массы высокополимерных органических соединений (*лиофилов*), способные в той или иной жидкости набухать и пептизироваться с образованием *лиогеля* или *золя*. Такие бедные жидкостью или совершенно сухие студнеобразные вещества называют *ксерогелями* (*ксерос* по-гречески — сухой). Примерами *ксерогелей* могут служить сухая клейковина, лист желатина, пластинка столлярного клея, крахмал, каучук и т. д. К числу сложных *ксерогелей* принадлежат также мука, хлебный сухарь и др.

Особую группу гелей образуют студенистые осадки, получающиеся при коагуляции *золей* гидрофобных коллоидов переходного типа (гидрата окиси железа, кремниевой кислоты и т. п.), а также хлопья *лиофилов*, получаемые при высаливании *золей*. Подобные более или менее обезвоженные продукты коагуляции называют *коагелями*¹.

§ 2. *Лиогели. Желатинирование.* Гидрозоли многих веществ при известных условиях могут переходить в студнеобразное состояние. Подобное явление легко наблюдать при охлаждении достаточно концентрированных растворов желатина, агар-агара, крахмала (*клейстер*) и т. д. Процесс перехода *золя* в студень

¹ Бедные жидкостью хлопья и микрокристаллические порошки, образующиеся при коагуляции гидрозолей типичных гидрофобных коллоидов (Au, Ag, Pt, сульфиды и т. п.), из категории гелей (*коагелей*) исключаются.

(лиогель) называется желатинированием или застудневанием.

Студни (лиогели) могут содержать относительно много жидкости (99% и выше). Несмотря на это, по механическим свойствам они напоминают твердые тела: сохраняют свою форму, оказывают известное сопротивление деформациям и т. д. Однако лиогели — все же не твердые тела: они сохраняют и некоторые свойства, характерные для жидкостей. Например, скорость диффузии

ионов в студнях в сотни раз выше, чем в твердых телах, и приблизительно такая же, как в жидкостях. Таким образом, лиогели совмещают в себе свойства твердых и жидких тел и в связи с этим называются квазитвердыми телами (стр. 412).

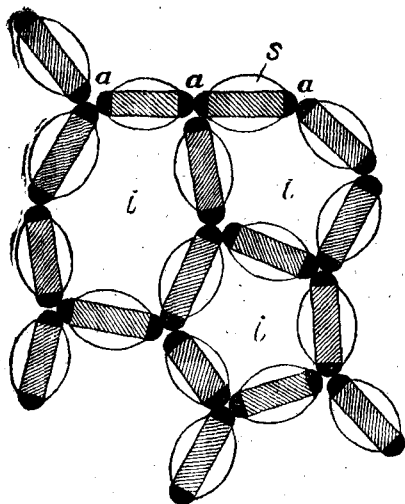


Рис. 108. Схема ультрамикроскопического строения студня:

s — сольватная оболочка (лиосфера);
a, a, a — гидрофобные участки; *i, i, i* — области иммобилизации жидкости.

При желатинировании золь переходит в студень без разделения фаз. Получающийся лиотель представляет собой гомогенную систему, в которой вся дисперсионная среда находится в иммобилизованном состоянии. Гетерогенность студней не может быть установлена и при помощи микроскопа. Только ультрамикроскоп и рентгеноскопия обнаруживают гетерогенность студней.

Процесс застудневания и внутренняя структура студней

служили предметом многочисленных исследований. Бюкли (1892) на основании своих микроскопических наблюдений приписывал студням ячеистое, подобно сотам, строение. Тонкие стенки таких ячеек, по мнению Бюкли, построены из очень вязкого материала, а внутри «сот» находится жидкость малой вязкости. Однако последующие исследования не подтвердили ячеистое («пенистое») строение студней. Структура, видимая в микроскоп, оказалась вторичного происхождения и явилась результатом обработки микроскопических препаратов студня спиртом, хромовой кислотой и другими реактивами, применявшимися Бюкли.

Изучение процесса застудневания под ультрамикроскопом показало, что лиогели представляют собой системы с чрезвычайно тонкой внутренней структурой, образованной мицеллами лиофила.

Процесс застудневания можно представить себе следующим образом. Дисперсные частицы (макромолекулы или мицеллы, или те и другие вместе), совершая беспорядочное тепловое движение,

сталкиваются между собой. В результате сближения незащищенных сольватными (гидратными) оболочками лиофобных (гидрофобных) участков дисперсных частиц эти частицы могут более или менее прочно сцепляться между собой. При этом образуется рыхлая пространственная сетка, более или менее прочный внутренний каркас, охватывающий весь объем золя (коагуляционное структурообразование). Подобный каркас схематически представлен на рис. 108. Дисперсные частицы условно представлены в виде палочек, по концам которых расположены гидрофобные участки (зачернены). Области, защищенные сольватными оболочками, заштрихованы¹.

При застудневании броуновское движение частиц из поступательного постепенно переходит в колебательное движение отдельных участков общей структуры. Сохраняется также вибрация тех участков «бахромы» мицелл, которые остаются незакрепленными. Жидкая фаза механически включается сеткой (подобно впитыванию воды в губку) — она полностью иммобилизуется, что и приводит систему к потере легкоподвижности. Утрата золем текучести (масса не выливается из опрокинутого стакана или пробирки) и служит внешним признаком момента образования студня. Таким образом, истинное застудневание обуславливается не слиянием сольватных оболочек коллоидных частиц (лиосфер), а является результатом образования достаточно прочной внутренней структуры за счет взаимодействия «незащищенных» растворителем лиофобных участков мицелл.

Для желатинирования важны следующие условия.

1. Неоднородность поверхности дисперсных частиц в отношении ее гидратированности. Необходимо определенное соотношение полярных и неполярных участков. При малом относительном количестве гидрофобных участков и сильной гидратации мицелл застудневание затрудняется. Все добавки, повышающие гидратацию, препятствуют образованию студней. Например, лецитин, адсорбционно взаимодействуя с многими гидрофильными коллоидами по гидрофобным участкам, способствует образованию вокруг частиц коллоида прочной гидратной оболочки. В связи с этим названное вещество, присутствуя в гидрофильной коллоидной системе, препятствует ее застудневанию (лецитин является пептизатором и известен в пищевой промышленности как «разжижитель» желеобразных масс).

С понижением гидратации студнеобразование, наоборот, облегчается. Усиленная дегидратация может привести к слиянию частиц в крупные агрегаты, в результате чего возникает коагуляция (образуется коагель). Следовательно, студнеобразное состояние является промежуточным между золем и коагелем.

¹ Следует иметь в виду, что в действительности гидрофобные и гидрофильные участки могут располагаться в макромолекуле самым разнообразным образом (по главной цепи и по ее разветвлениям, определенным образом чередуясь между собой).

Мы видим, что неперенным условием застудневания является наличие в коллоидных частицах одновременно и полярных (защищенных растворителем) и неполярных (незащищенных) участков.

2. Концентрация. Для застудневания необходима достаточно большая концентрация (очень разбавленные золи не застудневают).

3. Форма частиц. Форма коллоидных частиц играет большую роль в процессах застудневания. Особенно хорошо желатируются золи, образованные анизодиаметричными частицами (палочко- или лентообразными). Например, ванадиевый ангидрид V_2O_5 образует ленточные коллоидные частицы. Из указанного вещества удается приготовить студни, содержащие 99,95% воды и всего лишь 0,05% V_2O_5 .

Золи типичных гидрофобных коллоидов (Ag, Au, Pt, As_2S_3 и т. п.) вообще неспособны застудневать. Причина лежит в своеобразном строении коллоидных частиц этих веществ, характере гидратации их и низкой концентрации золь (коллоидные растворы гидрофобных веществ не могут быть приготовлены в высокой концентрации).

Золи гидрофобных коллоидов переходного типа (гидроокиси металлов, V_2O_5 , кремниевая, оловянная кислоты и др.) при известных условиях могут застудневать. Это связано с возможностью получения коллоидных растворов указанных веществ более высокой концентрации, чем в случае типичных лиофобов. Кроме того, форма частиц лиофобов переходного типа создает возможность взаимного сцепления их с образованием внутренней структуры. Однако эта структура менее прочна, чем у типичных лиофилов. В связи с этим студни таких веществ, как гидроокиси железа, алюминия, церия, V_2O_5 и т. п., тиксотропны.

Золи типичных лиофилов способны образовывать студни самопроизвольно (например, при их старении). Для приготовления лиогелей таких веществ, как крахмал, желатин, агар-агар и т. п., достаточно простого охлаждения их золь, приготовленных при высокой температуре¹. Внутренняя структурная сетка студней лиофилов обычно достаточно прочна, и они тогда не тиксотропны.

Заметим также, что типичные лиофилы еще до застудневания склонны образовывать структурированные золи, не подчиняющиеся закону Пуазейля².

Наряду с указанными типичными случаями возможны иные, связанные с индивидуальными особенностями веществ, образующих коллоидно-дисперсную фазу. Так, студни SiO_2 характеризуются прочной внутренней структурой и не тиксотропны. В то же время желатин при малой концентрации может образовывать тиксотропные системы.

Механические свойства студней определяются прочностью внутренней структурной сетки их. Эта последняя в основном зависит от природы коллоидно-дисперсной фазы (в первую очередь от относительного содержания в лиофиле неполярных групп, за счет которых происходит сцепление

¹ Студни гидрофобных коллоидов переходного типа не могут быть получены простым охлаждением золь. Не образуются они и при длительном хранении (в отличие от лиофилов). Для того чтобы вызвать застудневание, в этом случае необходимо прибавление электролитов в количестве, недостаточном для коагуляции золь.

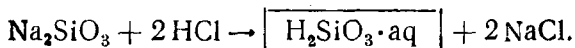
² Явление тиксотропии и уклонение золь от закона Пуазейля имеют одну природу — разрушение недостаточно еще укрепившейся внутренней структуры дисперсной системы.

мицелл). Кроме того, влияние оказывают и некоторые другие условия (концентрация геля, температура, возраст студня, способ его приготовления и т. д.).

Исследования при помощи рентгеновских лучей обнаруживают, что одновременно с желатинированием происходит постепенная ориентация цепеобразных молекул в мицеллах лиофила параллельно одна другой. Даже после того как студень образовался, в нем протекают процессы укрепления внутренней структуры, благодаря чему механическая прочность студня возрастает (процесс «созревания» студня). С течением времени в структуре лиогеля возрастает количество участков, дающих рентгенограмму, характерную для кристаллических тел.

Однако наряду с этим в студнях длительно остаются участки, состоящие из хаотически расположенных цепей, т. е. имеющие аморфное строение. С указанным связано основное различие между студнями и типичными кристаллическими телами. Так, при плавлении и отвердевании студней нет температурной остановки, характерной для кристаллических тел (студни не имеют определенной точки плавления).

§ 3. Способы получения лиогелей. Студни могут быть получены разнообразными путями. Простейшим примером является получение лиогеля кремниевой кислоты действием неорганических кислот на силикат натрия:



Сюда же относятся случаи образования гелей в результате разнообразных процессов полимеризации, химической конденсации и т. д. Примером является получение синтетического каучука, многих пластмасс. Иногда студни образуются в результате бактериологических или ферментативных процессов (кислое молоко, простокваша, кефир). Отметим также, что образование студнеобразных систем возможно и из кристаллов неорганических солей (например, хлоридов металлов) при взаимодействии их с безводным жидким аммиаком.

Разнообразные способы получения студней лиофилов могут быть разбиты на два основных типа:

а) желатинирование золь (при старении их или же при охлаждении коллоидных растворов, приготовленных при высокой температуре). Этим способом на практике готовят студни желатина, крахмала, агар-агара и т. д.;

б) набухание ксерогелей в соответствующих жидких средах.

На процесс застудневания большое влияние оказывает концентрация золя, pH среды, добавки электролитов. Задерживают указанный процесс: мочевины, тиомочевины, хлоралгидрат, одноатомные спирты. Поверхностно активные вещества, как правило,

действуют в том же направлении. Наоборот, многие поверхностно неактивные вещества способствуют застудневанию.

Вообще факторы, способствующие набуханию, препятствуют желатинированию, и наоборот: факторы, способствующие желатинированию, как правило, препятствуют набуханию.

§ 4. Коагели. Мы уже отмечали, что между желатинированием и коагуляцией имеется много общего. Все факторы, обуславливающие коагуляцию, в той или иной степени способствуют застудневанию.

Однако между коагуляцией и желатинированием имеется существенная разница. При застудневании мицеллы соединяются между собой с образованием рыхлой сетки, охватывающей весь объем золя. При коагуляции же коллоидные частицы создают большие компактные агрегаты. Коагуляция сопровождается разделением золя на две фазы: жидкую — дисперсионную среду — и более или менее твердую — коагель. При застудневании же подобного разделения на фазы нет: растворитель целиком иммобилизуется коллоидно-дисперсной фазой и составляет с ней одно целое.

Коагели могут образовываться из зольей при самых разнообразных процессах коагуляции. Сюда относятся случаи коагуляции электролитами, при электрофорезе, при денатурации белков, коагуляция в адсорбционных пленках и т. д.

Свежевыделенные студнеобразные коагели как лиофилов, так и лиофобов могут быть вновь пептизированы с образованием исходного золя. Однако после высушивания коагелей здесь возникает большое различие: обезвоженные коагели гидрофобных коллоидов (например, SiO_2) теряют способность взаимодействовать с растворителем, а коагели гидрофильных — сохраняют ее.

§ 5. Ксерогели. До тех пор пока лиогели содержат мало коллоидного вещества (1—2%) и много жидкости, они очень сходны между собой, независимо от того, из зольей каких веществ (лиофильных или лиофобных) они были получены. Однако иное соотношение получается при образовании из них ксерогелей.

При высушивании неорганических лиогелей (например, студня кремниевой кислоты), начиная с некоторого момента, соответствующего определенному влагосодержанию, объем системы перестает уменьшаться. Студень постепенно превращается в твердое хрупкое тело (легко растирается в порошок). Такие ксерогели получили название хрупких. В отличие от них лиогели органических коллоидов (лиофилов) по мере отдачи жидкости все время уменьшаются в объеме, превращаясь при высушивании в небольшой бесформенный роговидный комок, и не теряют своих эластических свойств. Такие ксерогели получили название эластичных или упругих.

Оба указанных типа ксерогелей отличаются между собой по ряду свойств.

Хрупкие ксерогели характеризуются тем, что при полном удалении влаги в них образуются мельчайшие связанные между собой капилляры (ультрапоры), которые занимают 30—60% общего объема ксерогеля. Найдено, что диаметр ультрамикроскопических капилляров, например для ксерогеля SiO_2 , лежит в пределах 26—52 Å.

Физико-химические свойства хрупких ксерогелей в основном определяются капиллярными явлениями. Подобные образования легко впитывают всякую смачивающую их жидкость, независимо от ее химического состава. При этом объем ксерогеля не изменяется¹, и он не переходит ни в лиогель, ни в золь (т. е. здесь нет ни набухания, ни пептизации ксерогеля). Этим хрупкие студни резко отличаются от эластичных.

Типичным примером ультрапористых «скелетных» ксерогелей является силикагель, т. е. постепенно высушенный лиогель кремниевой кислоты. Это — представитель капиллярных адсорбентов, к числу которых принадлежит и активированный уголь.

Эластичные (упругие) ксерогели, как отмечено, представляют собой сухие высокомолекулярные органические соединения. Эта группа более многочисленна, чем предыдущая. Представителями могут служить сухие желатин, столярный клей, клейковина, ненабухший каучук и т. п. Все они имеют мицеллярное строение.

Эластичные студни совершенно иначе относятся к растворителям, чем хрупкие студни. Здесь уже далеко не все смачивающие жидкости поглощаются данным студнем, а только некоторые, избранные. Так, например, желатин поглощает воду и водный глицерин, но не поглощает ни бензола, ни толуола, ни бензина и т. д. Наоборот, каучук поглощает значительные количества этих последних и вовсе не поглощает воду.

Эластичные гели при поглощении жидкости увеличиваются в объеме — набухают, а при высушивании снова сжимаются². Такое попеременное изменение объема при набухании и отбухании может быть повторено неограниченное число раз (в отличие от ксерогелей неорганических коллоидов — хрупких ксерогелей).

Механические свойства органических ксерогелей в большой степени связаны с влагосодержанием в них. При малом содержании растворителя внутренняя структура эластичных гелей очень упрочняется. Сопротивление такого геля внешним механическим воздействиям, его механическая прочность могут быть очень высокими (например, у некоторых пластмасс). В отдельных случа-

¹ Следует заметить, что небольшие изменения объема все же наблюдаются, но они ограничиваются весьма малыми пределами упругости «скелета» ксерогеля.

² При высушивании эластичных гелей развиваются значительные механические силы. Так, сила сжатия может достигать при этом многих сотен килограммов на 1 см² сечения геля.

ях может сильно возрастать эластичность. Так, кусок каучука длиной в 1 см может быть растянут до 1 м. Однако в большинстве случаев прочность ксерогелей на растяжение невелика, причем она при набухании убывает (желатин, агар-агар и др.). Отдельно следует отметить клейковину пшеничной муки. В сухом виде она прочна, хрупка, не растягивается, в набухшем же состоянии может сильно удлиниться. По этому признаку на практике судят в известной степени о технологических достоинствах той муки, из которой был выделен данный образец клейковины.

Ксерогели лиофилов обычно отличаются хорошей гибкостью, причем это свойство по мере набухания еще возрастает. В общем следует отметить, что механические свойства эластичных гелей в большой степени зависят от способа их получения, предшествующей механической обработки и т. д.

Различные ксерогели при взаимодействии с данной жидкостью ведут себя неодинаково. Так, например, если в воду при комнатной температуре поместить пластинку желатина, то процесс набухания ее будет продолжаться до тех пор, пока это вещество не поглотит определенный объем жидкости, после чего набухание приостанавливается. Такие вещества, как желатин, носят название ограниченно набухающих в воде. Иное наблюдается при погружении в воду таких веществ, как гуммиарабик. Последний, набухая в воде, постепенно при этом пептизируется, образуя золь. Гуммиарабик является представителем неограниченно набухающих веществ. Кроме желатина, к числу ограниченно набухающих веществ относятся агар-агар, крахмал, столярный, рыбий клей и др. К числу неограниченно набухающих, наряду с гуммиарабиком, относятся пептон, альбумин, гемоглобин и др.

При изменении условий (например, при повышении температуры) многие из ограниченно набухающих веществ начинают набухать неограниченно, постепенно переходя в золь¹. Такой золь (если его концентрация не слишком мала) при охлаждении переходит в лиогель. К числу органических коллоидов, требующих повышения температуры при образовании зольей, относятся желатин, крахмал, агар-агар и др.².

В заключение сопоставим основные свойства двух рассмотренных типов ксерогелей (табл. 57).

§ 6. Распространение и значение студней. В приводимой ниже схеме (стр. 392) сопоставлены рассмотренные типы студней.

¹ При постоянной температуре того же можно добиться изменением состава дисперсионной среды, например введением в нее электролитов (в частности, роданидов).

² Переход ксерогеля в золь сопровождается разрывом связи между отдельными частицами. Как мы видим, это может быть осуществлено или изотермическим путем (при тиксотропии и при неограниченном набухании), или же путем повышения температуры (для ксерогелей, набухающих при обычной температуре ограниченно).

Сопоставление свойств эластичных (набухающих) и хрупких (ненабухающих) ксерогелей

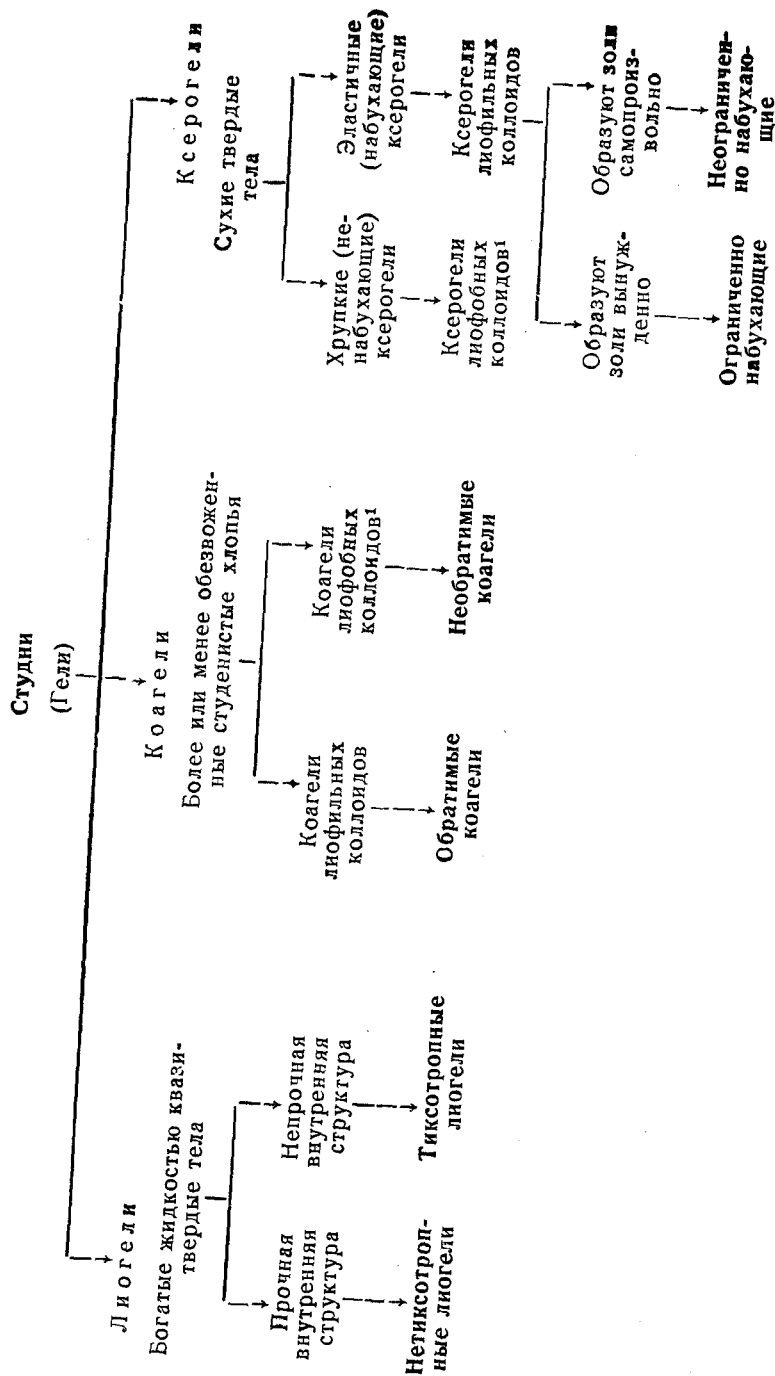
Эластичные (набухающие) ксерогели	Хрупкие (ненабухающие) ксерогели
<p>Характерны для высокомолекулярных органических веществ</p> <p>Могут быть получены высушиванием лиогелей и обратимых коагелей</p> <p>Многие из них имеют мицеллярное строение</p> <p>Эластичны</p> <p>Впитывают только определенные жидкости (а не все смачивающие)</p> <p>При взаимодействии со впитываемой жидкостью увеличиваются в объеме — набухают; при высушивании вновь уменьшаются в объеме</p> <p>При ограниченном набухании образуют лиогели, при неограниченном — лиозоли</p>	<p>Характерны для неорганических коллоидов переходного типа</p> <p>Могут быть получены высушиванием лиогелей и необратимых коагелей</p> <p>Являются ультрамикropористыми телами</p> <p>Хрупки</p> <p>Впитывают все смачивающие жидкости</p> <p>При увлажнении и высушивании в объеме практически не изменяются</p> <p>При взаимодействии с жидкостями путем, подобным набуханию, ни лиогелей, ни лиозолей не образуют</p>

Мы видим, что к числу студней относятся вещества самого разнообразного происхождения и различных физико-химических свойств. Могут быть студни в виде нежного желе (студни желатина невысоких концентраций) и, с другой стороны, тела, по твердости приближающиеся к стали (агаты). Это связано с высокой плотностью структуры, т. е. низким содержанием дисперсионной среды в последних.

Гели могут быть естественного и искусственного происхождения, органические и неорганические. К числу естественных органических гелей относятся разнообразные белковые вещества, крахмал, агар-агар, целлюлоза, каучук, ткани организма, кожа, протоплазма живой клетки и т. д. Гели кремниевой кислоты в природных условиях образуют разнообразные минералы, к числу которых принадлежат агаты, халцедон, опал.

К числу искусственных гелей относится синтетический каучук, эфиры целлюлозы (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др.), твердое мыло и т. д.

Пищевая промышленность во многих случаях имеет дело с гелями. Мука, хлебный сухарь — ксерогели. К числу гелей



¹ В схеме имеются в виду гидрофобные системы переходного типа (стр. 386, см. также сноску на стр. 383).

относятся также мармелад, сыр, хлеб, некоторые пищевые блюда (студень, заливное, кисель и т. п.), простокваша, джем, желе и др.

В некоторых производствах (хлебопечение, сыроварение) студнеобразование является одной из фаз технологического процесса. Желатинирование играет большую роль в кондитерском деле (получение студней из плодовых соков и теста, производство мармелада, желе и т. д.), в технологии искусственного волокна, некоторых взрывчатых веществ.

В иных случаях студнеобразное состояние мешает, и с процессами желатинирования приходится бороться. Например, застуднение пектиновых веществ в вине препятствует осветлению его. Аналогичное явление наблюдается и при приготовлении осветленных фруктовых соков.

§ 7. Ограниченное набухание. Процесс набухания очень важен в ряде отраслей пищевой промышленности, перерабатывающей растительное сырье. При тестоведении (хлебопечение, макаронное производство) основную роль играет набухание коллоидов муки. Большую роль набухание играет и при производстве консервов, в состав которых входят крупы и бобовые (фасоль, горох, чечевица и др.).

Для того чтобы вызвать набухание жсерогеля, обычно достаточно погрузить его в соответствующую жидкость. Набухание возможно и в парах данной жидкости. Однако гель в парах набухает гораздо меньше, чем при погружении его в жидкость.

Явление набухания может происходить и в золях. Это имеет место в том случае, когда мицеллы лиофила в коллоидном растворе сами имеют характер геля. Таким характером обладают, например, мицеллы желатина. Явление подобного набухания дисперсных частиц золя может быть констатировано по изменению его вязкости, связанной с объемом дисперсной фазы (изменяется величина ϕ , фигурирующая в формуле Эйнштейна (см. стр. 345).

Рассмотрим признаки, характеризующие процесс ограниченно набухания.

1. **Изменение веса.** Изменение веса набухающего тела говорит о количестве поглощенной им жидкости. Для определения его часто пользуются следующим методом. Точную навеску геля помещают в жидкость на достаточно долгое время. По достижении равновесиягель снова взвешивают. Привес указывает на общее количество поглощенной жидкости.

Количество жидкости, поглощаемое твердым телом при его набухании, обычно относят к 1 г его. Эту величину называют степенью (коэффициентом) набухания и обозначают через i .

Таким образом,

$$i = \frac{\text{Количество поглощенной жидкости в граммах}}{\text{Количество сухого вещества в граммах}}.$$

Иногда степень набухания выражают в процентах от веса сухого коллоида.

Количества жидкости, поглощаемые набухающим гелем, во много раз превосходят вес самого геля. Так, желатин при комнатной температуре (в зависимости от сорта) может поглощать 500% и более воды, агар-агар — до 700%, казеин — 100%. Нативный крахмал связывает при набухании при низкой температуре около 33% воды, а некоторые препараты клетчатки — около 12%. Лиогели, образующиеся в результате набухания ксерогелей, беднее влагой, чем получаемые желатинированием зелей.

Весовой метод определения набухания удобен для ксерогелей, имеющих форму пластинки, бруска и т. п. (вообще вид сплошной массы определенной формы). Для определения набухания порошкообразных веществ обычно пользуются объемным методом. Но он менее точен, чем весовой. Кульман предложил центрифугально-весовой метод определения набухания порошкообразных веществ (отделение набухшего студня от избытка жидкости на стеклянном фильтротигле при помощи центрифуги с последующим взвешиванием его). Этим методом Пинес исследовала гидрофильность хлебопекарных объектов. Величину набухания иногда определяют по объему фильтрата (разность между объемами жидкости, первоначально взятой и остающейся свободной по окончании процесса набухания, дает количество ее, связываемое набухающим гелем).

Точному количественному определению набухания часто мешает одновременно протекающая пептизация вещества геля, что (в зависимости от степени пептизации) может значительно изменять картину.

2. Изменение объема при набухании. При набухании объем тела увеличивается. На рис. 109 показан опыт с набуханием каучука. Лента каучука прорезана вдоль (рис. 109, А). Одну из получающихся полосок помещают в стакан с бензолом (или хлороформом и т. п.), а другую оставляют вне жидкости. Уже через

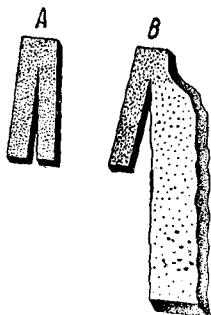


Рис. 109. Увеличение объема каучука при набухании:

А—каучук до набухания;
В—каучук после набухания (правая часть).

15—20 мин. часть ленты, погруженная в жидкость, в результате набухания резко увеличивается в объеме (рис. 109, В). Увеличение объема набухающего студня может в отдельных случаях достигать 1000—1500%.

Связывание растворителя и изменение объема и веса набухающего тела в начале процесса идут быстро, потом замедляются и, наконец, достигают определенного предела (при отсутствии пептизационных процессов). Графически это выражается кривой, представленной на рис. 110.

Для определения набухания объемным методом измеряют объем тела до и после набухания. Для этого могут служить градуированные пробирки. Удобен прибор, представленный на рис. 111. Иногда для тех же целей применяют конические колбы с длинным градуированным горлом цилиндрической формы.

3. Теплота набухания. Набухание на начальной стадии истинной сольватации сопровождается выделением тепла,

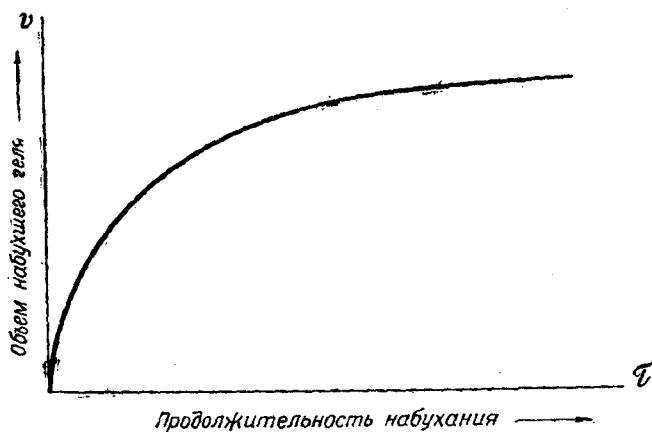


Рис. 110. Кривая набухания ксерогеля. (по изменению объема).

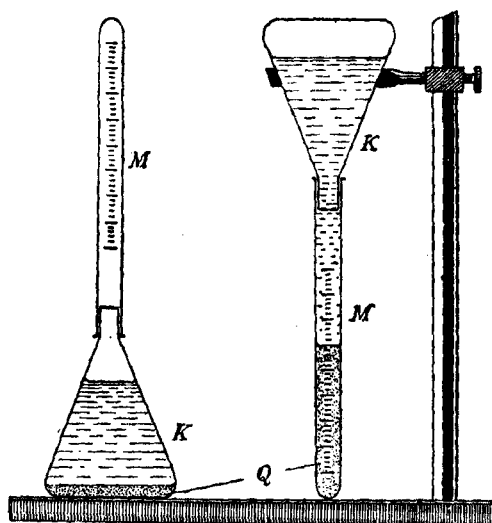


Рис. 111. Прибор для определения набухания порошкообразных веществ объемным методом: M —градуированная пробирка на шпилье; K —коническая колба; Q —набухающий коллоид.

это — процесс экзотермический. Так, 1 г сухого коллоида, набухающий в воде, дает положительный тепловой эффект, равный для желатина 5,7 кал, крахмала — 6,6 кал, гуммиарабика — 9,0 кал и т. д.

К набуханию может быть применено общее термохимическое уравнение истинного растворения (стр. 95).

$$Q = q + (-c),$$

где: Q — суммарный тепловой эффект данного процесса (растворения или набухания);

q — тепловой эффект гидратации (сольватации);

c — тепловой эффект разрушения структуры твердого тела (имеет отрицательное значение, почему и поставлен знак минус).

Предложены и другие формулы для расчета теплового эффекта набухания.

Как установлено опытным путем, в процессе набухания положительный тепловой эффект наблюдается лишь при поглощении ксерогелем первых сравнительно небольших порций жидкости (порядка 0,3—0,4 г на 1 г сухого коллоида).

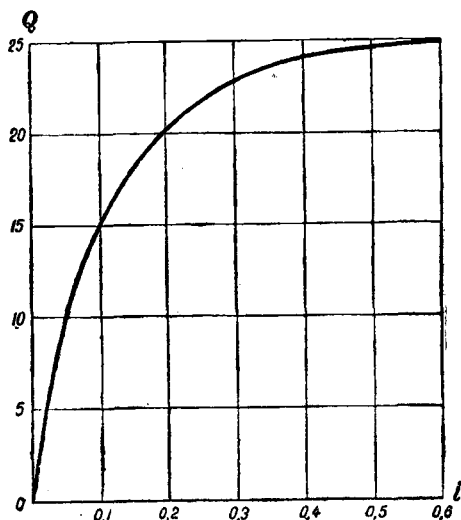


Рис. 112. Кривая зависимости теплового эффекта набухания от степени предварительного оводнения коллоида.

Последующее набухание, приводящее к большому увеличению веса и объема геля, не сопровождается тепловым эффектом. На рис. 112 дана типичная кривая зависимости теплового эффекта от степени набухания. Кривая круто поднимается вверх в области малых i , а затем идет параллельно оси абсцисс. Это указывает на отсутствие теплового эффекта при всасывании гелем последующих порций жидкости.

4. Контракция. Набухание ксерогеля сопровождается изменением общего (суммарного) объема системы гель — жидкость: наблюдается сжатие, контракция.

Величину контракции можно измерить при помощи дилатометра. Один из приборов этого рода представлен на рис. 113. Резервуар *A*, снабженный на шлифе градуированной капиллярной трубкой *K*, заполняется двумя жидкостями: нижний слой — среда для набухания (например, вода), верхний — индифферентная жидкость, в которой данный ксерогель (например, желатин) не набухает (бензол, толуол и т. п.). Испытуемое тело подвешивают в индифферентной жидкости и выдерживают в ней некоторое время (пока температура всей системы не выравняется). После этого кран в правом колене закрывают и ксерогель опускают в нижний (водный) слой сосуда *A*, где коллоид и набухает. Размер контракции определяют по опусканию мениска жидкости в капилляре *K* и выражают в куб. сантиметрах на 1 г сухого коллоида.

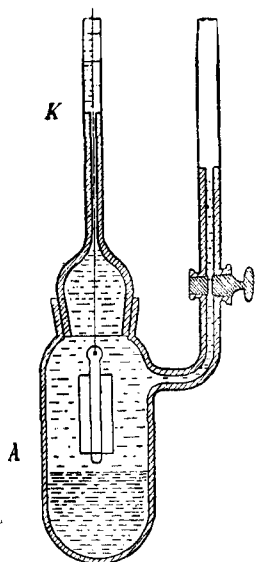


Рис. 113. Дилатометр.

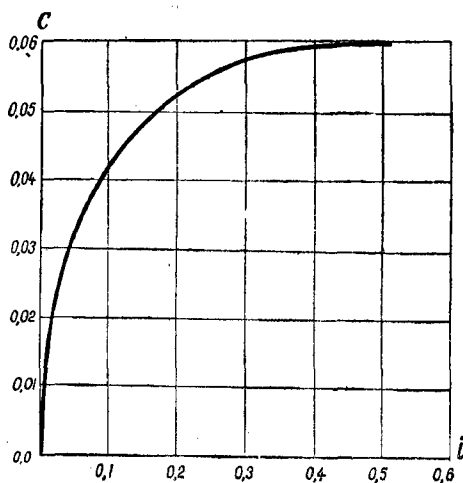


Рис. 114. Контракция системы в зависимости от количества жидкости, поглощаемой при набухании.

На рис. 114 дана кривая, выражающая собой величину контракции системы *C* в $\text{см}^3/\text{г}$ в зависимости от степени набухания *i*. Из рисунка видно, что контракция особенно сильно выражена при поглощении ксерогелем первых порций жидкости. В этом отношении имеется полная аналогия с тепловым эффектом (см. рис. 112): малые количества жидкости связываются в начале набухания с наибольшим тепловым эффектом и подвергаются наиболее сильной контракции. В последующем, при поглощении дальнейших количеств влаги оба эффекта быстро затухают.

Тепловой эффект и контракция системы, наблюдаемые в начале набухания, говорят о том, что в течение этого периода имеет место истинное связывание растворителя. Установлено, что первые порции воды полностью ориентированы. Такая предельно ориентированная вода занимает меньший объем, чем то же ее количество в свободном состоянии. Так, предполагают, что плотность первых слоев истинно связанной воды достигает $2,5 \text{ г/см}^3$. Для подобного сжатия воды понадобилось бы механическое давление в несколько десятков тысяч атмосфер. Это говорит о наличии чрезвычайно больших адсорбционных сил, действующих при набухании и сопровождающих истинное связывание растворителя.

Для различных тел, набухающих в воде, соотношение между контракцией и тепловым эффектом (C/Q) выражается величинами одного порядка. Это соотношение обычно колеблется в пределах $10^{-5} - 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{кал}$.

Изучая контракцию, можно получить представление о размере истинной сольватации.

Вследствие контракции при связывании жидкости удельный вес набухшего геля выше величины, вычисляемой из плотности сухого коллоида и поглощенной им жидкости (объем набухшего геля меньше суммы объемов сухого геля и воды до ее поглощения).

5. Давление набухания. Набухающее тело может оказывать большое давление на препятствие, мешающее увеличению объема этого тела при его набухании. Так, разбухающая древесина в состоянии разорвать каменную глыбу, если вбить в ее трещины клинья из высушенного дерева и затем поливать их водой. Этим пользовались еще в древности. Набухающий горох может разорвать сосуд, в котором он находится, и т. д.

Для того чтобы измерить давление набухания, Позняк (1912) пользовался особым прибором (рис. 115). Исследуемый по его способу ксерогель

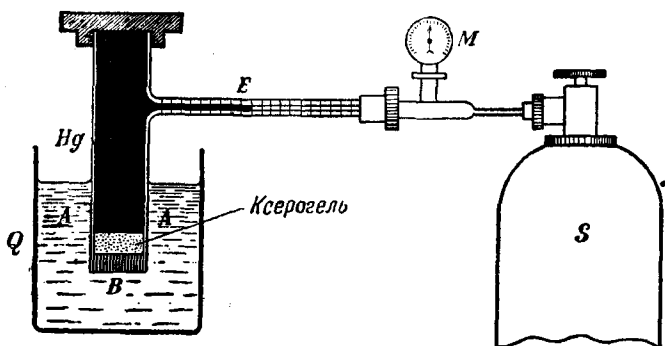


Рис. 115. Схема прибора Позняка.

помещается в нижнюю часть сосуда А, дно которого представляет собой пористую глиняную пластинку В. Сосуд заполняется ртутью так, чтобы часть ее вошла в стеклянную градуированную трубку Е. Последняя соеди-

нена с манометром *M* и баллоном со сжатым газом *S*. Вся система герметически закрыта. При погружении сосуда *A* в жидкость, находящуюся в сосуде *Q*, последняя через пористое дно *B* достигает ксерогеля, и он начинает набухать. При этом мениск ртути в трубке *E* вследствие увеличения объема геля при набухании начинает перемещаться. Однако при помощи сжатого газа регулируют давление в трубке *E* таким образом, чтобы мениск ртути не перемещался (газ создает противодействие, равное давлению набухания). Измеренное по манометру *M* давление, при котором гель находится в равновесии с поглощаемой им жидкостью, и есть давление набухания *P*. Таким образом, метод Позняка основан на измерении давления, какому нужно подвергнуть набухающий гель для того, чтобы воспрепятствовать увеличению его объема при набухании.

Недостатком метода Позняка является то, что ртуть, заполняющая сосуд *A*, сама по себе уже создает значительное противодействие, не учитываемое по манометру *M*. Кроме того, при наличии некоторой пептизации геля часть его в виде золя теряется через пористую пластинку *B*. Это искажает результаты определения, и тем в большей степени, чем выше пептизируемость геля в данной жидкости. Наконец, недостаточная прочность прибора (из-за глиняной пластинки *B*) позволяет измерять в нем лишь сравнительно невысокие давления (порядка 6—7 атм). Теперь применяется аппаратура, позволяющая доводить измеряемое давление набухания до 50 и выше атмосфер.

Чем меньше влаги содержит исходный гель, тем выше давление набухания. Сухие коллоиды в начальных стадиях набухания могут развивать давление порядка 1000 и более атмосфер. Подобные давления Катц подсчитывал, исходя из связи между упругостью пара над гелем и давлением набухания. На рис. 116 дана кривая, выражающая изменение давления набухания казеина в зависимости от степени набухания его. Из рисунка видно, насколько быстро падает давление при набухании коллоида.

Для вычисления давления набухания Позняк предложил следующую эмпирическую формулу:

$$P = P_0 \cdot C^k. \quad (18-1)$$

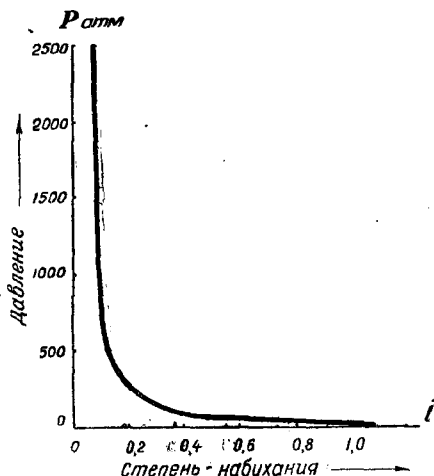


Рис. 116. Изменение давления набухания казеина в зависимости от степени набухания его (по Катцу).

В этой формуле *P*—давление набухания в г/см², *C*—количество граммов сухого коллоида, заключающееся в 1000 см³ геля. *P*₀ и *k* — эмпирические константы. Первая из них (*P*₀) представляет собой давление набухания для случая, когда *C*=1. Величина *P*₀ различна для различных гелей и жидкостей. Например, для нитроцеллюлозы и ацетона она равна 305 · 10⁻⁵, для гемоглобина,

набухающего в воде, $P_0 = 3,97 \cdot 10^{-5}$ и т. д. Константа же k мало зависит от природы испытуемого вещества и применяемой жидкости. По своей величине она приближается к 3 (например, для желатина $k = 2,97$, для каучука — 2,64 и т. д.).

Между давлением набухания и осмотическим давлением имеет-ся определенное сходство. Это сходство становится еще большим, если учесть, что оба указанных вида давления возрастают с повышением температуры.

6. Изменение механических свойств при набухании. Упругость геля по мере его набухания обычно понижается. Это сказывается, в частности, в резком понижении сопротивления геля на растяжение. Упругость набухшего тела, как правило, значительно меньше упругости сухого геля. В некоторых случаях набухший гель растягивается во много раз лучше, чем сухой (клейковина).

Способность ксерогелей сгибаться, как правило, при набухании возрастает.

§ 8. Сущность процесса набухания. Процессы растворения и набухания имеют много общего.

1. Набухание, как и растворение, — явление избирательное. Данное тело может набухать только в некоторых жидкостях. Точно так же и данное твердое вещество может растворяться не в любой жидкости, а только в строго определенной.

2. Упругость пара набухшего студия меньше, чем чистой жидкости. У истинных растворов наблюдается аналогичное соотношение.

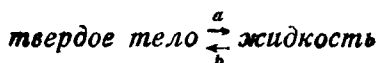
3. При растворении и набухании наблюдаются тепловой эффект и контракция системы.

4. Повышение температуры способствует набуханию. Как мы знаем, и растворимость многих веществ при нагревании также увеличивается.

Однако между набуханием и истинным растворением имеется и существенное различие.

При растворении частицы твердого тела отрываются от основной массы его и диффундируют в толщу жидкости. При этом структура растворяемого тела нарушается. Оно, постепенно диспергируясь, в виде мельчайших частиц рассеивается по всему объему системы, которая в конечном итоге становится однофазной (гомогенной).

При набухании же твердое тело сохраняет свою структуру, система и в равновесном состоянии сохраняет свою двухфазность. При набухании частицы жидкости, наоборот, сами диффундируют в набухающий гель, увеличивая тем самым его объем. Указанное можно представить следующей схемой:



Стрелка *a* указывает направление перемещения частиц при растворении и пептизации, стрелка *b* — при набухании.

В этом случае можно сказать, что жидкость (дисперсионная среда) сама растворяется в массе твердого высокомолекулярного вещества. Другими словами, растворитель и растворяемое (или, соответственно, набухающее) вещество могут обмениваться ролями.

Следует заметить, что основная причина сходства процессов набухания и растворения лежит в истинной гидратации (сольватации) твердой фазы растворителем, представляющей по своей природе, как мы видели, мощный экзотермический процесс.

На основании работ В. А. Каргина и А. А. Тагер набухание рассматривается как процесс взаимного растворения высокомолекулярного вещества и дисперсионной среды. При ограниченном набухании (и вообще в начальных стадиях этого процесса) растворителем является высокополимер. Вода односторонне диффундирует в массу материала, гидратирует полярные участки макромолекул. При этом цепи главных валентностей раздвигаются, а связь между макромолекулами ослабляется. Если диспергирующее действие гидратации выше сил сцепления макромолекул между собой (по их негидратированным участкам) — наступает пептизация. Ограниченное набухание переходит в неограниченное. Образуется раствор высокополимера в данной жидкости (в частности, в воде). Теперь растворителем уже является вода.

Исследование процесса набухания при помощи рентгеновских лучей (Катц) показало, что растворитель может взаимодействовать с ксерогелями двояко. В одном случае частицы растворителя адсорбируются только по поверхности мицелл, не изменяя структуры самой мицеллы в отдельности. В этом случае рентгенограмма студня не изменяется (сохраняется рентгенограмма сухого коллоида). Такой тип взаимодействия растворителя с ксерогелем называется поверхностным, или мицеллярным. Здесь происходит, как говорят, интермицеллярное связывание растворителя (inter— между).

В иных случаях частицы растворителя проникают в глубь мицеллы, взаимодействуя со всеми активными точками отдельных цепеобразных молекул лиофила. В этом случае вся масса лиофила, а не только поверхностный слой мицеллы, участвует в процессе сольватации. Теперь рентгенограмма студня изменяется (рентгенограмма сухого студня переходит в рентгенограмму, характерную для набухшего геля). Такой тип взаимодействия ксерогеля с растворителем называется пермutoидным¹. Здесь уже го-

¹ Следовательно, при пермutoидном процессе цепи главных валентностей макромолекул высокополимеров сохраняются, а строение вторичных частиц (мицелл) претерпевает более или менее глубокое изменение.

ворят об интрамицеллярном связывании растворителя (intra — внутри).

Интер- и интрамицеллярное связывания растворителя имеют адсорбционный характер и сопровождаются положительным тепловым эффектом.

Рассматривая процесс набухания в целом, можно наметить в нем два периода.

Первый период ограничен малыми количествами жидкости (около 0,3—0,4 г на 1 г сухого коллоида), поглощаемой в самом начале процесса набухания. Этот период характеризуется тепловым эффектом и контракцией системы. Сам гель при этом претерпевает лишь незначительные объемные изменения.

Второй период связан с поглощением остальной массы жидкости (иногда в десятикратном количестве по сравнению с весом сухого коллоида). Процесс протекает уже без теплового эффекта и контракции, но сопровождается большим увеличением объема самого геля.

В связывании основных масс жидкости при набухании коллоидов, имеющих мицеллярную структуру, большую роль играет осмотическое всасывание растворителя. Мицелла при этом играет роль осмотической ячейки. Направление перемещения растворителя в этом случае будет зависеть от соотношения величин внутримицеллярного π_i и межмицеллярного π_e осмотического давления. Здесь, вообще говоря, возможны три случая:

а) $\pi_i > \pi_e$ — растворитель осмотически всасывается внутрь мицеллы, в результате чего и происходит увеличение объема и веса набухающего геля. Этот процесс выражен тем сильнее, чем больше разность $\pi_i - \pi_e$. Эта разность обуславливает собой давление набухания коллоида и может быть названа «осмотическим напором»;

б) $\pi_i = \pi_e$ — объемных изменений со студнем не происходит;

в) $\pi_i < \pi_e$ — наблюдается уменьшение веса и объема геля; растворитель движется из мицелл в сторону интермицеллярной жидкости — происходит отбухание.

Из рассмотренных трех случаев наиболее распространен первый; второй встречается очень редко, а третий относится к уже более или менее набухшему гелю, находящемуся в жидкости с достаточно высокой концентрацией растворенных веществ в ней.

Из изложенного видно, что набухание, согласно осмотической теории, состоит из сочетания комплексно протекающих процессов следующего характера:

а) сольватация частиц (по месту активных к растворителю радикалов);

б) пептизация низкополимерной фракции и частичная ее адсорбция высокополимерной (нерастворимой) фракцией и

в) осмотическое всасывание жидкости в мицеллы — осмотические ячейки (при $\pi_i > \pi_e$).

При изучении набухания важных для пищевой промышленности биокolloидов — белков (в частности, клейковины) и крахмала — было обнаружено (Кульман, 1936), что в пищевых коллоидных системах при их технологической переработке главную роль играет именно осмотическое связывание воды этими системами. Низкомолекулярные фракции имеют очень большое значение не только при набухании, но и в процессе пептизации биокolloидных гидрофильных материалов. Этот, последний, процесс в ряде пищевых производств оказывает чрезвычайно большое влияние на качество продукции, а также на протекание технологического процесса.

§ 9. Синерезис. Мы уже отмечали, что коллоидно-дисперсные системы обладают во времени лишь ограниченной устойчивостью. Мы видели, что старение лиофильных золей связано с процессами агрегации внутри них. Агрегируются отдельные нитеобразные молекулы высокополимеров, причем образуются более крупные и более плотно построенные мицеллы: равновесие *молекулы* \rightleftharpoons *мицеллы* при старении смещается вправо. Частичная концентрация золей уменьшается, что приводит к уменьшению осмотического давления их. Одновременно мицеллы начинают взаимодействовать между собой, создавая внутреннюю структуру золя. При этом возрастает структурная сольватация, и вязкость золя резко повышается. Дальнейшее структурирование золя может привести к застудневанию всей системы, связанному с полной иммобилизацией растворителя.

Однако процессы старения коллоидной системы застудневанием золя не заканчиваются. Студень — система также неустойчивая. Во многих случаях при старении студня на его поверхности начинают выделяться капельки жидкости. Затем отдельные капельки начинают сливаться между собой, образуя жидкую фазу (экссудат¹). Одновременно с этим сам гель уменьшается в объеме и обычно становится менее прозрачным². Характерно, что студень, сжимаясь, сохраняет при этом форму того сосуда, куда был налит золь до его застудневания (например, форму конической колбы, рис. 117). Подобный самопроизвольно возникающий процесс старения лиогеля, сопровождающийся разделением его на две фазы (жидкую и студнеобразную), называется **синерезисом** (или иногда отмоканием).

Жидкая фаза, выделяющаяся при синерезисе, не является чистым растворителем. Она содержит в растворенном состоянии имеющиеся в студне электролиты, а также небольшие количества лиофила (молекулярно-растворимую его часть, т. е. наименее полимерную фракцию коллоида). Следовательно, экссудат по су-

¹ Exsudatum — выпот (латинск.).

² Жидкую фазу можно отделить от лиогеля и механическим путем (например, отжатием). Для этого надо применить достаточно высокое давление. Тот факт, что жидкость при синерезисе выжимается студнем без всякого внешнего воздействия, говорит о том, что внутри геля при его старении развиваются силы, достаточные для подобного отжатия растворителя. Они имеют своим источником внутренние процессы структурирования и непрерывно продолжающегося уплотнения внутренней структуры геля.

цеству является золев данным лиофила, но очень малой концентрации.

У студней типичных лиофилов процесс синерезиса обратим. Иногда достаточно простого нагревания для того, чтобы систему, претерпевшую синерезис, вернуть в состояние исходного студня. На практике этим пользуются, например, для освежения зачерствевшего хлеба нагреванием его.

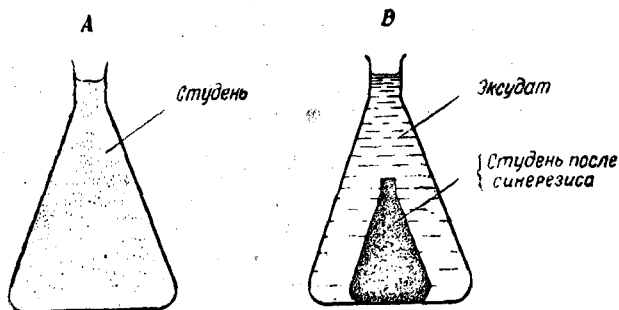


Рис. 117. Схема синерезиса:

А—студень до синерезиса; В—разделение студня на два слоя в результате синерезиса.

Синерезис не сопровождается какими-либо химическими превращениями компонентов системы¹.

Общий объем системы при синерезисе не изменяется. Это дает основание считать, что при синерезисе не происходит изменений в истинной сольватации коллоидно-дисперсной фазы (истинная сольватация, как мы видели выше, связана с объемными изменениями системы).

В качестве примеров синерезиса можно указать на хорошо всем известное явление сжатия свернувшегося молока с выделением сыворотки («отсекание» сыворотки), а также на образование кровавого сгустка. Явление синерезиса наблюдается у самых разнообразных лиогелей: студни агар-агара, крахмала, желатина, фруктовых желе, мармелада, различных эфиров целлюлозы, вискозы, многих красителей (геранин, бензопурпурин и др.), мыла, клея, простокваши, сыра, хлеба и т. п. Далее, синерезис наблюдается у лиогелей с разнообразной дисперсионной средой: органогиели каучука, гели масляных красок, некоторых студнеобразных взрывчатых веществ («отсекание» нитроглицерина). Наконец, некоторые неорганические студни также подвержены синерезису (студни кремниевой кислоты, V_2O_5 и др.). Вообще синерезис можно рассматривать как естественное продолжение процессов застудневания зелей и «созревания» гелей. Здесь имеются сле-

¹ Если при старении возникают химические процессы, то синерезис усложняется и его обратимость теряется (возникает необратимое старение «коллоидной системы»).

дующие стадии единого процесса перестройки и укрепления внутренней структуры дисперсной системы:

[Структурирование золя] \rightleftharpoons [Застудневание золя] \rightleftharpoons [„Созревание“ студня] \rightleftharpoons [Синерезис]

На рис. 118 схематически представлено изменение общей сольватации коллоида в процессе указанных изменений.

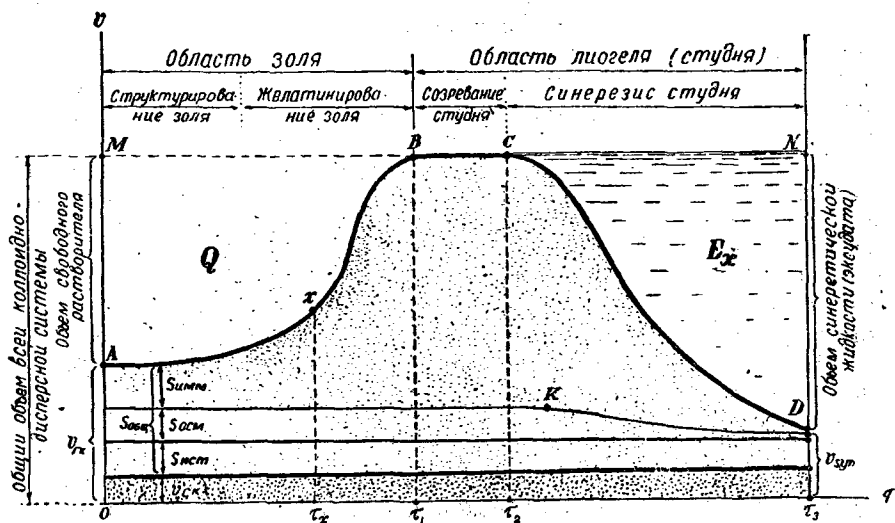


Рис. 118. Схема изменения общей гидратации коллоидно-дисперсной фазы, сопровождающего внутренние процессы в гидрофильной коллоидной системе во времени:

$V_{нк}$ — объем сухого коллоида (суммарный сплошной объем всех негидратированных дисперсных частиц); $V_{ск}$ — суммарный объем всех гидратированных коллоидных частиц; $V_{суп}$ — объем геля после синерезиса; $S_{ист}$ — истинная гидратация; $S_{осм}$ — растворитель, связанный осмотически; $S_{имм}$ — иммобилизованный растворитель; $S_{общ}$ — общая гидратация ($S_{общ} = S_{ист} + S_{осм} + S_{имм}$); Q — объем свободной (интермицеллярной) жидкости; E_x — объем синергетической жидкости («эксудата»).

В некоторый начальный момент времени $\tau=0$ мы имеем жидкоподвижный золь. Суммарный объем дисперсной фазы равен

$$V_{ск} = V_{нк} + S_{ист} + S_{осм} + S_{имм}. \quad (18-2)$$

Значительное количество растворителя находится в свободном состоянии (интермицеллярная жидкость Q).

Спустя некоторое время в золе возникает внутренняя структура, сначала слабая, затем упрочняющаяся. Начиная с некоторого момента τ_x золь, вследствие указанного, перестает подчиняться закону Пуазейля. С этого момента до момента времени τ_1 идет процесс застудневания, причем резко возрастает иммобилизация

растворителя (отрезок кривой xB). В точке B желатинирование закончилось, весь растворитель иммобилизован, и мы получаем по внешнему виду гомогенную массу — студень. Далее, участок кривой BC соответствует периоду «созревания» студня.

Начиная с момента t_2 уже идет процесс синерезиса. Структура лиогеля еще более укрепляется, и начинается ее уплотнение. Мицеллярная сетка стягивается. Это приводит к «выдавливанию» части иммобилизованного растворителя из студня, образующего теперь отдельную жидкую фазу: появляется эксудат Ex . При этом сам гель сжимается, уменьшаясь в объеме (участок кривой CD). Одновременно идет перестройка и самих мицелл как осмотических ячеек. Структура их приходит в некоторый порядок (процесс, аналогичный кристаллизации), она упрочняется. Мицеллы сжимаются. Вследствие этого часть осмотически связанного растворителя из них отжимается и также переходит в эксудат. Истинная сольватация в рассматриваемой цепи явлений остается без существенных изменений¹.

В конце концов, когда расположение частиц лиофила достигает своего предела плотности и упорядоченности, синерезис заканчивается (момент времени t_3). Этот момент характеризуется:

- а) максимальным количеством отжатого растворителя (объем эксудата достигает определенного предела);
- б) минимальным объемом остаточного геля (V_{syn}) и
- в) минимальной (но все же реальной) сольватацией его.

Эта последняя включает всю истинную сольватацию коллоида, некоторую часть осмотической и очень мало иммобилизованного растворителя.

Минимальный размер общей сольватации студня после синерезиса зависит от относительной лиофильности коллоида и не зависит от первоначальной концентрации студня. В общем в отношении того или иного лиофила можно указать ту минимальную сольватацию, при которой синерезис геля будет отсутствовать. Например, для геранина это соответствует приблизительно 3% влаги (Липатов).

Общий объем дисперсной системы при всех стадиях рассматриваемого процесса остается неизменным. Этот объем на рис. 118 представлен прямой $MBCN$, идущей параллельно оси абсцисс. Суммарный же объем коллоидной фазы изменяется по кривой $AxBCD$. При этом, однако, следует заметить, что состояние коллоида различно: до структурирования золя и его застудневания лиофил состоял из отдельных дисперсных частиц, из которых каждая совершала самостоятельное броуновское движение. При переходе же золя в студень получается единое структурное образование, в котором броуновское движение частиц или отдельных участков их более или менее подавлено.

¹ При синерезисе, например, крахмальных гелей не замечено изменений в гидрофильности (Думанский).

Ввиду значительных внутренних сопротивлений и затрудненности броуновского движения частиц, процессы уплотнения и упорядочения структуры в стареющем студне протекают медленно. Это отражается на скорости синерезиса, особенно в начальных стадиях процесса. В отдельных случаях процессы уплотнения структуры мицелл и уменьшения степени дисперсности системы могут приводить к коагуляции.

§ 10. Адсорбция в гелях. Внутренняя структурная сетка геля образует большую поверхность. Связанный с этим избыток поверхностной энергии способствует протеканию в указанных коллоидных системах процесса адсорбции.

При адсорбции гелями из растворов большое значение имеют природа как геля, так и адсорбируемого вещества, а также структуры геля. Так, гели кремниевой кислоты хорошо адсорбируют основные краски и сравнительно слабо — кислые.

При адсорбции из растворов гелями лиофильных коллоидов большое развитие получает сорбция растворителя (лиосорбция). Так, например, при опускании сухого свиного пузыря в крепкий раствор хлористого натрия пузырь поглощает так много воды, что раствор оказывается пересыщенным. В результате соль начинает выкристаллизовываться из раствора.

§ 11. Диффузия в студнях. Структура студня, как мы знаем, представляет собой сложное сплетение мицелл и макромолекул, иммобилизующее много жидкости. При этом структурная сетка сильноооводненных лиогелей составляет сравнительно небольшую часть общего объема системы (ср. величины $V_{нк}$ и $S_{имм}$ в точке t_1 на рис. 118). В связи с этим диффузия ионов электролитов (например, NaCl) в таких студнях протекает приблизительно с такой же скоростью, как и в чистой дисперсионной среде (коэффициенты диффузии в обоих случаях мало различаются между собой).

Если диффузия не осложняется какими-либо побочными явлениями, то скорость этого процесса и в студнях подчиняется закону Фика (стр. 285). При этом распределение концентраций диффундирующего вещества вдоль диффузионного потока выражается постепенно падающей кривой. Однако явление диффузии в гелях в чистом виде наблюдается очень редко. Оно обычно осложняется адсорбционными, электрическими или химическими явлениями.

Скорость диффузии в гелях зависит от различных обстоятельств. Важнейшие из них следующие.

1. Концентрация студня. С увеличением концентрации студня проницаемость его для частиц всех размеров уменьшается (что связано с возрастанием извилистости пути, который должна совершать диффундирующая частица), также уменьшается и скорость диффузии. Так, по опытным данным, коэффициент диффузии электролитов понижается по сравнению с чистой во-

дой: в 10%-ном студне желатина — на 50%, а в 30%-ном студне — на 90%.

2. Размер растворенных частиц (молекул или ионов) оказывает огромное влияние на скорость диффузии их в студнях. С увеличением размеров частиц задерживающее действие структурной сетки геля сильно возрастает. Этот тормозящий фактор оказывается тем сильнее, чем выше концентрация студня, что связано с уменьшением межмицеллярных промежутков («пор»).

Для диффузии крупных частиц структура геля может оказать уже серьезное препятствие. Так, многие красители, представляющие собой высокомолекулярные вещества, диффундируют со значительно меньшей скоростью, чем частицы кристаллоидов. Коллоиды диффундируют тем труднее, чем ниже их дисперсность. Так, коллоидные частицы размером от 20 $m\mu$ и выше уже совсем не в состоянии проникать в желатиновые студни даже невысоких концентраций. В связи с этим гели используются в качестве материала для мембран при ультрафильтрации и диализе, позволяющего отделять коллоидные частицы от молекул и ионов кристаллоидов. Здесь мы в известной степени имеем своего рода сито для разделения частиц по их размерам.

3. Природа диффундирующего вещества. Этот фактор оказывает большое влияние на скорость диффузии. Так, сравнительно хорошо диффундируют хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Значительно медленнее протекает диффузия сульфатов (в частности, в желатиновых и агаровых студнях даже малой концентрации). Скорость диффузии кислот и большинства щелочей в указанных студнях значительно меньше, чем в чистой воде.

Влияние природы вещества на скорость диффузии, наряду с влиянием размеров частиц, связано с адсорбционным взаимодействием этого вещества с коллоидом, а также с влиянием pH среды. В результате этого возможно изменение некоторых основных свойств лиофила (в особенности амфотерного): может изменяться способность связывать воду и вообще его гидрофильность. В то же время скорость диффузии в иммобилизованном растворителе значительно отличается от скорости этого процесса в истинно связанном. Следовательно, всякие изменения соотношения $S_{ист}$ и $S_{св}$, вызываемые присутствием диффундирующего вещества в студне, должны сказываться на скорости диффузии. Сказываются и возможные изменения в количестве осмотически связанного растворителя¹.

С указанным надо связать факт различной скорости диффузии веществ, способствующих или задерживающих набухание (см. сказанное выше о диффузии хлоридов и сульфатов). Далее, замече-

¹ $S_{осм}$ не является средой для движения диффундирующих частиц.

но, что вещества, ускоряющие желатинирование зелей, замедляют скорость диффузии в студнях и наоборот. Такие добавки, как сахар, глицерин, спирт, уменьшают проницаемость студня желатина и агара, а такие, как мочеви́на,— увеличивают.

4. Влияние «старения» студня. Уплотнение студней со временем в большой степени отражается на проницаемости их: при «старении» проницаемость мембран понижается. Это имеет большое биологическое значение, так как всякие нарушения обмена веществ между живой клеткой и окружающей средой (протекающие через студнеобразные вещества) отражаются на жизнедеятельности организма.

Явление диффузии в студнях имеет большое значение для таких производственных процессов, как крашение и дубление (проникновение дубителей в студень коллагена), а также в пищевой промышленности. Так, вводимые в тесто добавки (поваренная соль, сахар, разнообразные улучшители), диффундируя в гелеобразные коллоиды сырья, оказывают влияние на их гидрофильность, набухание и т. д.

Диффузия в гелях имеет еще и ту особенность, что она не нарушается конвекционными токами (что неизбежно в жидких системах).

§ 12. Электропроводность гелей. Имобилизованный растворитель в студнях образует непрерывную среду, в которой более или менее свободно могут передвигаться ионы. Направленное движение ионов (при прохождении через гель электрического тока) будет протекать тем легче, чем лучшей диффундирующей способностью обладает ион. В связи с этим лиогели, содержащие хорошо диффундирующие ионы, будут отличаться высокой электропроводностью. На этом, в частности, основано применение гелей агара, приготовленных на растворе KCl, для заполнения «сифонов», служащих для соединения отдельных частей гальванической цепи.

Многие факторы, влияющие на скорость диффузии ионов, влияют также и на электропроводность студней, содержащих эти ионы. Так, повышение концентрации студня понижает электропроводность его (уменьшая свободный поперечник, через который движется поток ионов), хотя степень ионизации электролита остается неизменной (Думанский, 1907).

Как и в случае диффузии, процесс электропроводности усложняется явлениями адсорбции, влиянием pH среды. Сильно сказывается природа как электролита, так и лиофильного коллоида.

§ 13. Кристаллизация в студнях. Кристаллизация в лиогелях протекает в иных условиях, чем перекристаллизация из растворов или кристаллизация вастывающих масс. Так, рост кристаллов в студнях протекает спокойно (путем медленной диффузии) и не нарушается явлениями перемешивания и конвекции в системе или же броуновским движением. Эти условия трудно достижимы в жидких средах.

В связи с указанным в студнях удается выращивать крупные кристаллы многих веществ. Оптимальными условиями для этого являются: а) не слишком большая скорость возникновения зародышей и б) достаточно большая скорость роста кристалла. Последнее в большой степени зависит от природы лиофила и связано с большим или меньшим защитным его действием. Так, частицы лиофила, обладающего высоким защитным действием (например, желатина), адсорбируются поверхностью растущего кристалла. В результате этого рост малых кристаллов сильно затрудняется (торможение кристаллизации¹⁾). В студнях кремниевой кислоты почти не наблюдается защитного действия коллоида. Следовательно, указанный студень является благоприятной средой для выращивания кристаллов. Так, например, удалось получить кристаллы золота величиной до 3 мм путем восстановления растворов хлорного золота щавелевой кислотой в лиогеле SiO_2 . Подбирая подходящие условия, удастся выращивать крупные кристаллы меди и других веществ. Лиогели агара также проявляют невысокое защитное действие. В студнях этого лиофила удается выращивать сравнительно крупные сферолиты оксалата бария BaC_2O_4 и фторосиликата бария BaSiF_6 .

§ 14. Химические реакции в студнях. Явление Лизеганга. Студни представляют собой своеобразную среду для химических реакций. Это своеобразие по сравнению с жидкими средами состоит в следующем. Когда мы проводим какую-либо реакцию обмена с веществами в растворах, мы имеем полную возможность быстро привести реагирующие вещества в самое тесное соприкосновение (путем сливания растворов и перемешивания смеси). С этим связана очень большая, хорошо нам известная, скорость реакции при взаимодействии электролитов в растворенном состоянии. Однако подобное полное и быстрое перемешивание частиц реагирующих веществ в студнях исключается. Оно отсутствует и за счет конвекционных токов, затрудненных в студнеобразных средах. Вещества, химически реагирующие в студнях, приходят в соприкосновение только путем диффузии — процесса достаточно медленного. Поэтому химические реакции в студнях протекают с очень малой скоростью, постепенно. Кристаллизация выпадающих осадков идет спокойно.

Образование в студнях осадков путем химической реакции обмена можно осуществить следующим образом. Студень (например, желатин) готовят растворением названного вещества не в чистой воде, а в растворе какого-нибудь электролита (например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Раствор еще теплым наливают в пробирку или цилиндр и дают ему остыть. На полученный студень сверху наливают небольшой слой концентрированного раствора AgNO_3 . Нитрат серебра постепенно диффундирует в толщу студня, где встречается

¹ С подобным явлением мы уже встречались при рассмотрении процесса осаждения некоторых кристаллоидов в золях защитных коллоидов (стр. 381).

с бихроматом калия и вступает с ним в реакцию обмена. При этом образуется нерастворимый бихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Однако выделяющийся осадок не отлагается равномерно по всей массе студня, а образует периодически расположенные красноватые слои, разделенные прослойками чистого студня (рис. 119).

Опыт можно повторить со студнем, взятым в виде тонкого слоя. Для этих целей раствор желатина, содержащий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, еще теплым разливают по дну чашки Петри и дают застыть. В центр получившегося тонкого слоя студня помещают несколько капель концентрированного раствора AgNO_3 . Вскоре непосредственно под нанесенной каплей и вблизи от нее образуется сплошной

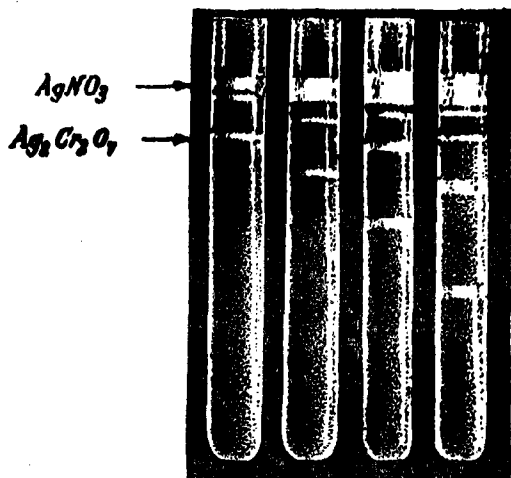


Рис. 119. Явление Лизеганга в пробирке.

слой осадка $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Затем постепенно начинают появляться концентрически расположенные кольца, окрашенные бихроматом серебра в красноватый цвет. Окрашенные кольца чередуются с прослойками чистого желатина. В начале кольца располагаются густо, затем расстояние между ними возрастает. Ширина колец постепенно увеличивается, а интенсивность окраски ослабевает (рис. 120).

Явление ритмического (периодического) отложения осадков, образующихся в студнях, получило название явления Лизеганга (кольца, или слои Лизеганга).

Явление Лизеганга может наблюдаться при выпадении в студнях самых разнообразных осадков (но далеко не всех, получаемых путем химической реакции обмена). Так, можно получить прослойки или кольца, содержащие PbCrO_4 , HgJ_2 в агаре, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в желатине и других студнях. В качестве студнеобразных сред были испытаны как органические лиогели (желатин, агар, крахмал и другие), так и неорганические (кремниевая кислота, арсенаты марганца, цинка и железа, гидрат окиси церия и др.). Часто вместо колец наблюдается образование спиралей розеток и т. д., причем имеет место радиальный или тангенциальный ритм в отложении осадков.

Общепринятой теории явления Лизеганга мы в данное время не имеем. Считается, что прерывность процесса отложения осадка

в студне основана на следующем. К месту выпадения осадка в студне с неодинаковой скоростью диффундируют оба реактива—А и Б: реактив А (например, AgNO_3)—из внешней жидкости фазы, а реактив Б (например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)—навстречу ему из внутренних слоев студня. В результате этого слой студня, находящийся в непосредственном соседстве с зоной отложения осадка, сильно обедняется веществом Б. Реактив А, диффундируя далее в глубь студня и проходя эту обедненную зону, не образует осадка (остается прослойка чистого желатина).

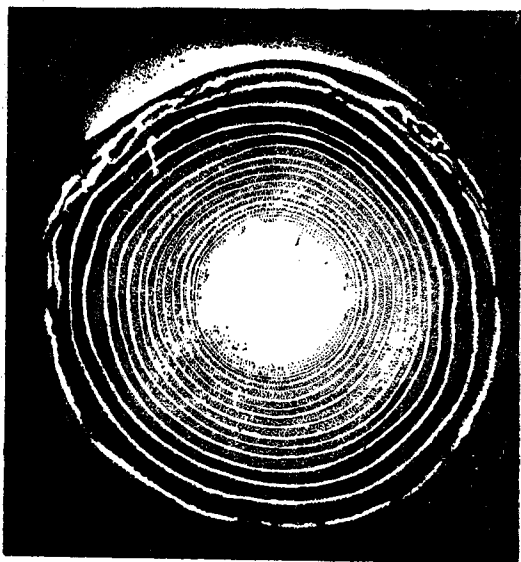


Рис. 120. Явление Лизеганга в чашке Петри («кольца Лизеганга»).

После этого реактив А, продолжающий диффундировать, поступает в следующую зону, содержащую уже достаточное для химической реакции количество вещества Б. Здесь и образуется новое кольцо, или слой осадка, и т. д.

Известны, однако, факты, которые не охватываются данной теорией (например, образование вторичных колец).

Явлением Лизеганга объясняется возникновение сложной узорчатости минералов агата и яшмы в природных ус-

ловиях, так же как и слоистость в строении минеральных отложений («камней») в почках, печени, мочевом пузыре и др.

§ 15. Студень, как квазитвердое тело. Мы уже отмечали, что студни обладают механическими свойствами твердого тела. Они проявляют характерную для этих последних способность более или менее стойко сохранять свою форму и не изменять ее без внешней силы, достаточной по величине. Далее, студни обладают известной механической прочностью. Они способны к упругой деформации (сдвиг, растяжение, изгиб) до известных пределов, подчиняясь при этом закону Гука. Происхождение этих свойств, как мы знаем, связано с наличием в студнях внутренней структуры, образованной мицеллами и макромолекулами, более или менее прочно соединившимися между собой.

Одновременно с механическими свойствами твердого тела студ-

ни обладают некоторыми свойствами, характерными только для жидкостей, а именно:

а) коэффициенты диффузии низкомолекулярных кристаллоидов и ионов электролитов в студнях и жидкостях близки между собой, резко отличаясь в этом отношении от твердых тел (в последних диффузия протекает в сотни раз медленнее, чем в жидкостях и студнях);

б) ионы электролитов в электрическом поле движутся в студнях приблизительно с такой же скоростью, как и в жидких средах. Прохождение же ионов электролитов через твердые тела даже при наложении большой разности потенциалов идет с очень малой скоростью (в несколько тысяч раз меньшей, чем в жидкостях и студнях);

в) химические реакции и процессы кристаллизации в студнях протекают в условиях, резко отличных от твердых сред и близких к жидким;

г) коэффициент сжатия студней по порядку величин приближается к жидким, а не к твердым телам.

Свойства студней, приближающие их к жидким телам, обусловлены наличием в них большого количества жидкости. Последняя образует в студне непрерывную водную фазу. Однако эта вода — полностью иммобилизованная. Она потеряла свою легкоподвижность и уже не может просто вытечь из студня. Конвекционные потоки, характерные для жидкого состояния, здесь отсутствуют. Внутренняя структурная сетка, охватывающая весь объем системы, не позволяет применять к студню механическое перемешивание, легко осуществимое в отношении любой жидкости. Следовательно, иммобилизованная вода (не говоря уже об истинно- и осмотически-связанной) сама по себе также приобретает в студнях некоторые черты, свойственные твердому состоянию.

Итак, студни являются своеобразными системами, совмещающими в себе свойства и твердых и жидких тел. Это и позволяет нам характеризовать студни, как особые квазитвердые тела.

Студни, как мы отмечали, при механической прочности, являются хорошей средой для химических реакций. Подобное сочетание свойств, возможное только в студнях, имеет исключительное большое значение для биологических процессов. Оно в значительной степени определяет собой ту огромную роль, какую играют биокolloиды в жизнедеятельности организмов, их росте, размножении. Не случайным является тот факт, что клетки и ткани как простейших, так и высокоорганизованных существ по своей структуре и физическому состоянию в основном являются гелями.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
--------------------	---

Часть I. Физическая химия

Глава I.	Газообразное состояние	9
Глава II.	Жидкое состояние	20
Глава III.	Твердое состояние	39
Глава IV.	Растворы (общие свойства)	54
Глава V.	Теория разбавленных растворов неэлектролитов	66
Глава VI.	Основные представления о термодинамике	81
Глава VII.	Термохимия	93
Глава VIII.	Химическая кинетика.	103
Глава IX.	Химическое равновесие.	120
Глава X.	Явления электропроводности и электролиза.	141
Глава XI.	Равновесие в растворах электролитов	158
Глава XII.	Электродвижущие силы (э.д.с.)	177
Глава XIII.	Учение об адсорбции	221

Часть II. Коллоидная химия

Глава XIV.	Понятие о коллоидах	259
Глава XV.	Оптические и кинетические свойства коллоидных систем	269
Глава XVI.	Золи гидрофобных коллоидов	289
Глава XVII.	Золи гидрофильных коллоидов	330
Глава XVIII.	Студнеобразное состояние	383

Кульман Август Густавович

Физическая и коллоидная химия

Редактор *Л. С. Беликова*

Корректор *С. Н. Шестак*

Техн. редактор *Е. А. Чебышева*

Т-10391 Сдано в наб. 4/IX-57 г.

Подписано к печ. 30/XI-57 г.

Формат бумаги 60×92/16 д. л.

Объем 26 1/4 п. л. включая вкл.

Уч.-изд. л. 25,20 Изд. № 3216

Тираж 10000 экз. Зак. 1034

Цена 10 р. 30 к.

Пищепромиздат

Типография Московской

Картонажной фабрики.

Павелецкая наб., д. 8

ПИЩЕПРОМИЗДАТ

КНИГИ

ДЛЯ РАЗНЫХ ОТРАСЛЕЙ

ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Белоусов М. С., Титов Б. А. Бухгалтерский учет и калькуляция в промышленности продовольственных товаров	7 р. 75 к.
Донсков В. Е. Резервы роста производительности труда в пищевой промышленности	6 р.
Романычев С. Д. Внедрение механизации за счет банковских ссуд	4 р. 80 к.
Пронин С. И. Амилолитические ферменты и их роль в пищевой промышленности	8 р. 50 к.
Козин Н. И. Пищевые эмульсии	5 р. 90 к.
Ладыженский Р. М. Кондиционирование воздуха	10 р. 75 к.
Гуценко М. И. Ремонт пневматических регуляторов типа МД	1 р. 45 к.
Потолоков С. И. Технология бондарного производства	8 р. 15 к.
Производство тароматериалов (Труды НИЛтара)	4 р. 45 к.
Мединцев Б. М. и Гнедко К. П. Оптические приборы и их использование в пищевой промышленности	2 р. 20 к.
Упаковочные материалы (из серии «Пищевая промышленность за рубежом»)	50 к.



**КНИГИ ПРОДАЮТСЯ В КНИЖНЫХ МАГАЗИНАХ
МЕСТНЫХ КНИГОТОРГОВ.**

Заказы (без задатка) можно направлять по адресу:
МОСКВА, Д-98, 2-й ЩУКИНСКИЙ ПРОЕЗД, 3, «КНИГА—ПОЧТОЙ».